

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ A. PAVIA

Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE

**Etude de quelques dérivés cyclopropaniques
par Résonance Magnétique Nucléaire**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le juin 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. MOUSSERON, <i>Professeur,</i>	<i>Président.</i>
R. JACQUIER, <i>Professeur,</i>	} <i>Examineurs.</i>
J. FALGUEIRETTES, <i>Professeur</i>	

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1964

Etude de quelques dérivés cyclopropaniques

par

Résonance Magnétique Nucléaire



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548305_0025

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉ A. PAVIA

Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE

**Etude de quelques dérivés cyclopropaniques
par Résonance Magnétique Nucléaire**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le juin 1964 devant la Commission d'Examen

MM. M. MOUSSERON, *Professeur,*

Président.

R. JACQUIER, *Professeur,*

J. FALGUEIRETTES, *Professeur*

} *Examineurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1964

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen :

B. CHARLES.

Assesseurs :

R. JOUTY.

I. ASSENMACHER.

Doyen honoraire :

P. MATHIAS.

Professeurs honoraires :

MM.

R. JACQUES.

M. CASTERAS.

E. CARRIÈRE.

E. TURRIÈRE.

J. SOULA.

G. DENIZOT.

J. GRANIER.

Professeurs titulaires

MM.

M. MOUSSERON, Chimie.

I. EMBERGER, Botanique.

Ch. BOUHET, Physique.

P. MATHIAS, Zoologie et Biologie générale.

J.P. ROIG, Physique.

P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie.

Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie générale.

Mlle G. CAUQUIL, Chimie.

G. COUCHET, Mécanique supérieure.

J. SALVINIEN, Chimie-Physique.

Mlle A.M. VERGNOUX, Physique.

M. BOUX, Mathématiques.

J. AVIAS, Géologie.

P. VIÈLES, Chimie.

J. RABINOVITCH, Physique (C.S.U.).

E. KAHANE, Chimie biologique.

J.J. MOREAU, Mécanique rationnelle.

B. CHARLES, Mathématiques pures.

J. MOTTE, Botanique.

R. JOUTY, Physique.

R. LEGENDRE, Zoologie.

C. CHALIN, Physique.

I. ASSENMACHER, Physiologie animale.

B. PISTOULET, Physique.

Ch. ROUMIEU, Mathématiques.

A. POTIER, Chimie minérale.

R. LAFONT, Physique.

R. JACQUIER, Chimie.

J. FALGUEIRETTES, Minéralogie.

Mme J. CHARLES, Mathématiques.

Professeurs sans chaire :

Mme M. DE POUQUES, Botanique (C.S.U.).

P. MURAUOUR, Géophysique Appliquée.

Mme M. LAFON, Mathématiques.

M. MATTAUER, Géologie.

P. CAILLON, Physique.

G. TOURNÉ, Chimie.

L. EUZET, Zoologie (C.S.U.).

J. RÉMY, Géologie.

Mme G. VERNET, Biologie Animale.

H. ANDRILLAT, Astronomie.

P. DEMANGEON, Géologie.

Ch. SAUVAGE, Botanique.

A. BONNET, Botanique.

J. ROUZAUD, Chimie.

Maîtres de Conférences :

Mme DUBOUI, RAZAVET, Géologie (C.S.U.).

M. SAVELLI, Physique.

H. CHRISTOL, Chimie.

E. GROUBERT, Physique.

Mme H. GUASTALLA, Biologie Physico-Chimique.

J.P. LAFON, Mathématiques.

A. STEINER, Psychophysiologie.

G. LAMATY, Chimie.

C. DELOUPY, Physique.

L. GRAMBAST, Botanique.

R. GAUFRES, Chimie.

F. PROUST, Géologie.

A. BASSOMPIERRE, Physique.

A. MARTINEAU, Mathématiques.

R. MARTY, Physiologie Animale.

M. MAURIN, Chimie.

BOURDU, Physiologie végétale.

J. SOULIER, Chimie (C.S.U.).

J. PARIS, Biologie animale (C.S.U.).

Chargés d'Enseignement :

MM.

M. LEFRANC, Mathématiques.

A. STURER, Mathématiques.

Mlle A. BAILLETTE, Mathématiques (C.S.U.).

P. MOLINO, Mathématiques (C.S.U.).

Secrétaire Principal :

E. SIAU.

A MA FEMME

A TOUS LES MIENS

A MES AMIS

A MON MAÎTRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre correspondant de l'Institut

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JACQUIER

Professeur à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR FALGUEIRETTES

Professeur à la Faculté des Sciences



AVANT - P R O P O S

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dirigée par Monsieur le Professeur MOUSSERON. Par la qualité de son enseignement, il a grandement contribué à mon orientation vers la chimie organique. Il m'est particulièrement agréable de lui exprimer ici toute ma gratitude, pour l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant au nombre de ses chercheurs.

Je remercie bien sincèrement Monsieur le Professeur JACQUIER pour son enseignement, pour l'amabilité dont il a fait preuve à mon égard, au cours des nombreuses discussions que nous avons eues sur ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Que Monsieur le Professeur FALGUEIRETTES, qui a bien voulu siéger à ce jury et qui m'a aidé dans la réalisation du second sujet trouve, ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur J. WYLDE, chargé de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé avec compétence ce travail, ainsi qu'à Madame R. WYLDE, dont les conseils m'ont été très utiles au cours de la synthèse de ces composés. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance et de mon amitié.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs E. ARNAL et FLIATRE pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans la réalisation et l'étude des spectres R.M.N., ainsi qu'au personnel du service de la Microanalyse.

Je remercie enfin mes camarades de Laboratoire qui ont toujours fait preuve d'une grande cordialité à mon égard et rendu ainsi ce travail plus agréable.

A. A. P.

INTRODUCTION

Cette étude constitue le premier travail d'ensemble réalisé par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire, dans notre Laboratoire. Notre but est de montrer les possibilités et les limites de cette méthode, en tant que moyen d'identification et d'analyse structurale.

Le choix de la série cyclopropanique comme objet de ce travail, nous a été dicté par l'absence de méthodes physiques adaptées à l'étude de cette série, les spectres I.R. et U.V. n'étant pas caractéristiques de la structure cyclopropanique, et par la nécessité de travailler sur des composés relativement simples, possédant peu de protons et de structure rigide.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dérivés tétrasubstitués-1,1-2,2, qui donnent des spectres AB simples, et aux dérivés disubstitués-1,1 dont les spectres A_2B_2 correspondants sont beaucoup plus complexes.

Nous verrons que les constantes de couplage J_{H-H} n'apportent pas de renseignements intéressants sur la géométrie de ce cycle. Cependant les résultats obtenus nous permettront d'émettre quelques hypothèses concernant la caractérisation et la structure de ces composés.



CHAPITRE PREMIER

CARACTÉRISATION DES DÉRIVÉS CYCLOPROPANQUES PAR R. M. N.

I. DONNÉES GÉNÉRALES.

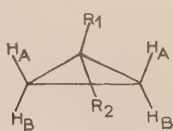
L'utilisation de la spectroscopie de R.M.N. pour la caractérisation des composés cyclopropaniques est basée d'une part, sur les fréquences de résonance caractéristiques des protons cycliques, d'autre part sur la nature des spectres obtenus. Le système étant rigide, les effets des substituants sur les protons considérés ou sur d'autres substituants dépendent de leur orientation mutuelle. Réciproquement, la rigidité du cycle permet de faire une étude systématique des interactions à longue distance, comme dans la série éthylénique.

a) Glissements chimiques

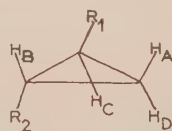
Les hydrogènes cyclopropaniques apparaissent en général à des champs plus forts que leurs analogues acycliques, la différence étant généralement de 1 ppm. C'est ainsi que la position des CH_2 dans le cyclopropane est de $9,78 \tau$ alors que les CH_2 du propane sont à $8,75 \tau$ [9]. Une explication de la protection magnétique des protons cyclopropaniques a été donnée sur la base de la structure particulière du cycle [10, 11]. Ce phénomène serait analogue à celui qui existe dans les dérivés aromatiques et peut être relié au caractère d'insaturation du cyclopropane. Dans ce dernier, les protons sont situés au-dessus du plan du cycle et subissent un effet de blindage, contrairement aux protons aromatiques qui, se trouvant dans le plan, sont soumis à un effet de déblindage. Ce point sera développé ultérieurement. Il sera relativement facile de distinguer une structure cyclopropanique d'une structure non cyclique. Le choix entre un composé cyclopropanique et son isomère acyclique insaturé sera rendu encore plus facile par l'énorme différence qui existe entre un CH_2 cyclopropanique et un CH_2 vinylique (4 à 5 ppm).

b) Nature du spectre

L'élimination des structures acycliques ne posant pas de problèmes d'après ce qui a été vu ci-dessus, il sera toutefois plus délicat de choisir entre deux ou plusieurs isomères cyclopropaniques. Ce choix sera facilité par la nature du spectre. On sait en effet, qu'il existe différents types de spectres selon le nombre et la nature des protons qui interviennent. Considérons les composés A et B ci-dessous :



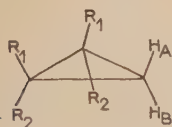
(A)



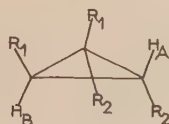
(B)

nous pouvons prévoir, que, sauf exception, le dérivé A donnera un spectre du type A_2B_2 , parfaitement identifiable, comme nous le verrons par la suite. Le composé B aura dans la grosse majorité des cas, quatre protons différents donnant un spectre ABCD plus complexe que le précédent. Dans le cas des dérivés tétrasubstitués le choix pourra se faire de la même façon.

Examinons les composés C, D, E, F, ci-dessous où $R_1 \neq R_2$ avec $R_1 = \text{CH}_3$ et $R_2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$



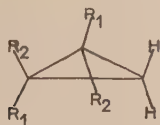
(C)



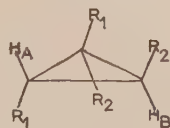
(D)

Le produit C possède deux types de protons différents, situés de part et d'autre du plan du cycle, et donne un spectre du type AB. D possède aussi 2 types de protons et le spectre obtenu est aussi un spectre AB mais dont la constante de couplage est supérieure à celle du premier (6 à 8 cps (J trans) contre 2 à 5 cps). D'autre part, dans le produit C les deux méthyls ont le même environnement chimique et donnent une raie d'absorption unique. Dans le produit D, les deux méthyls sont différents et donnent deux raies d'absorption. De plus le méthyl en α du proton tertiaire HB est dédoublé par couplage avec ce dernier.

Dans le composé E les deux protons subissent les mêmes influences de la part des substituants et donnent une raie d'absorption unique. Par contre, son isomère F possédera deux protons différents et donnera un spectre du type AB.



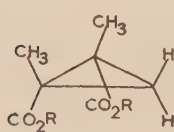
(E)



(F)

II. APPLICATION AUX DÉRIVÉS TÉTRASUBSTITUÉS-1,1-2,2.

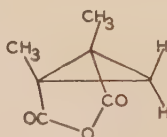
Nous avons étudié tout particulièrement les trois types de composés suivants :



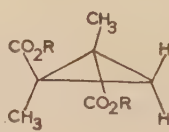
I

R=H IA

R=CH₃ IB



II



III

R=H IIIA

R=CH₃ IIIB

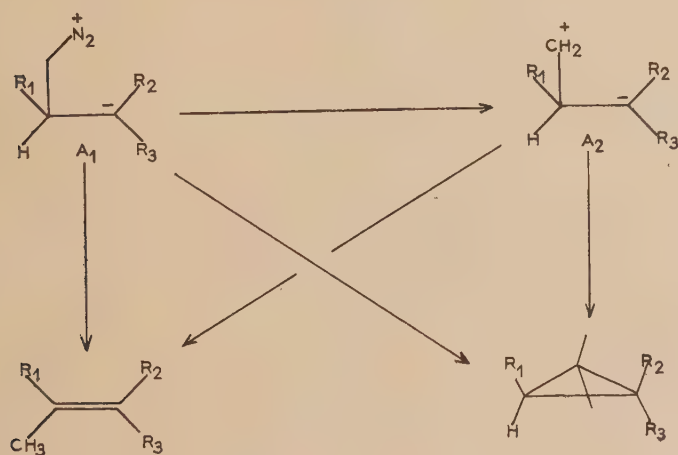
Ces produits ont été obtenus à partir des diméthyl-3,4-dicarbo-méthoxy-3,4- Δ_1 -pyrazolines cis et trans que nous avons pyrolysées dans les mêmes conditions que les premiers auteurs de ces travaux [2, 3]. Cette décomposition était considérée par eux comme stéréospécifique car la concentration en produit cyclopropanique de stéréochimie différente de celle de la pyrazoline de départ, était inférieure à 5 %. Dernièrement VAN AUKEN et RINEHARDT [12] ont repris ce point et confirmé les premiers résultats. Au cours de ce travail, nous avons pu constater que le produit résultant de la décomposition des deux pyrazolines cis et trans était un mélange de concentrations nettement différentes de celles que trouvent les auteurs mentionnés ci-dessus. La chromatographie et les spectres de résonance magnétique nucléaire montrent que :

Δ_1 Pyrazoline trans $\longrightarrow$ 75 % cyclopro. trans + 25 % cyclopro. cis
 Δ_1 Pyrazoline cis $\longrightarrow$ 23 % cyclopro. trans + 77 % cyclopro. cis

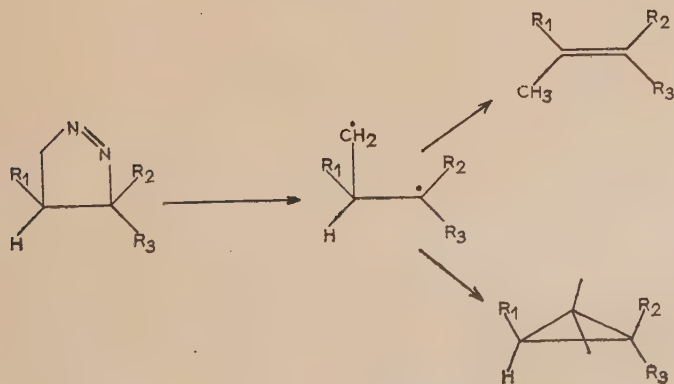
Ce résultat va à l'encontre de ceux de AUWERS mais confirme ceux de nombreux autres auteurs sur la décomposition non stéréospécifique des pyrazolines. Les deux processus actuellement admis pour la décomposition thermique de ces composés sont les suivants :

Un mécanisme ionique (mécanisme A) dans lequel la première étape est une rupture hétérolytique de la liaison carbone-azote, conduisant à l'intermédiaire A_1 . Cet intermédiaire peut évoluer soit vers le dérivé insaturé avec départ simultané d'un atome d'hydrogène et d'azote, soit vers le composé cyclopropanique après départ du groupe diazonium. L'autre mécanisme suppose une rupture homolytique des deux liaisons carbone-azote conduisant à l'intermédiaire B_1 qui évolue de la même façon que ci-dessus.

MECANISME A



MECANISME B



En outre, la non-stéréospécificité de cette décomposition découle de la possibilité de libre rotation au stade de l'intermédiaire selon un processus décrit par la figure 1.

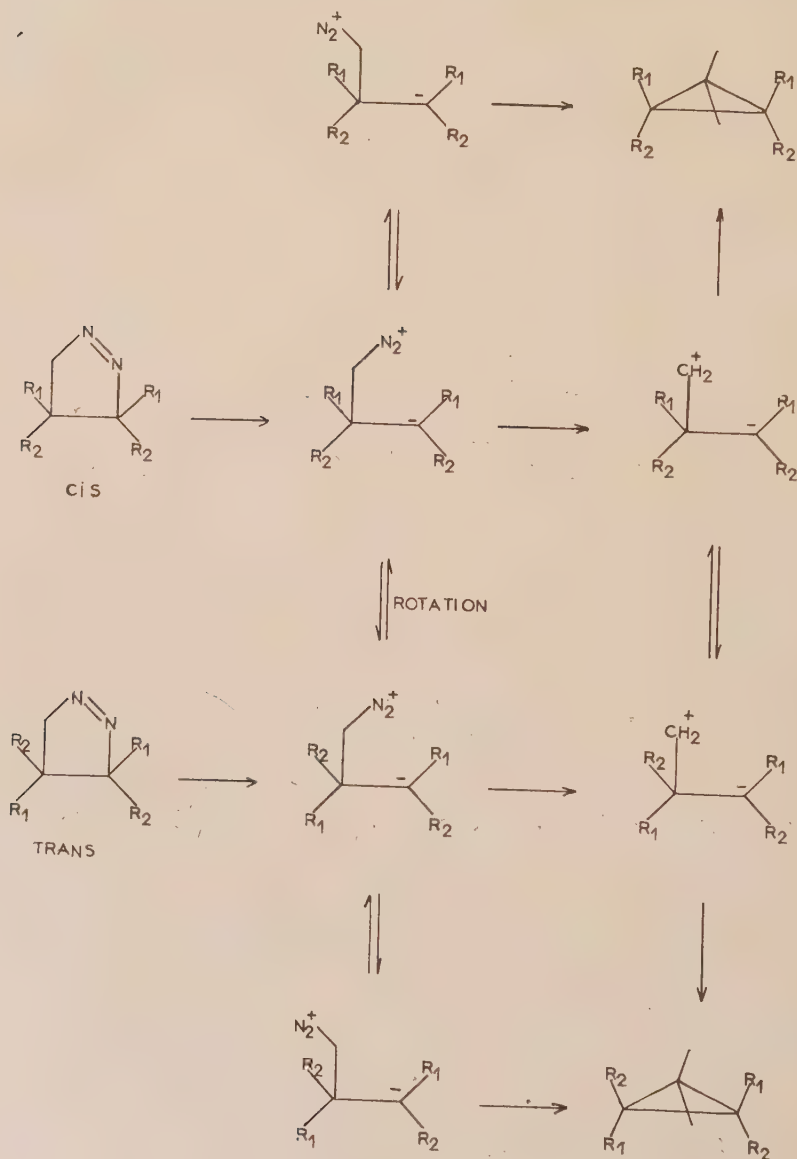
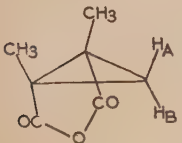
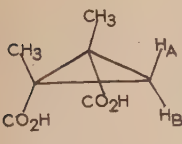
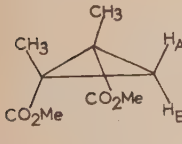
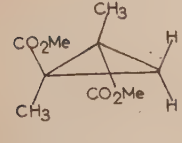
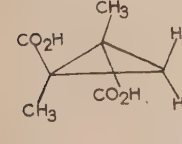


FIG. 1

Cette possibilité rend compte du fait que la proportion de produit le plus stable (le moins encombré) est plus grande lorsque l'encombrement stérique de la pyrazoline est important. Dans ces conditions la pyrolyse de la pyrazoline cis devrait donner un pourcentage de cyclopropane trans, supérieur à celui du produit cyclopropanique cis à partir de la pyrazoline trans. En fait les proportions sont presque identiques et même légèrement inversées, comme nous l'avons mentionné plus haut. Ces résultats sont confirmés par voies chimique et spectrographique. En particulier les spectres RMN et la chromatographie (voir Partie expérimentale) le montrent de façon indiscutable.

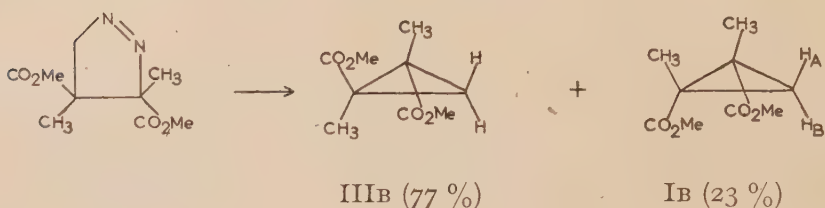
TABLEAU I

Résultats obtenus pour les dérivés tétrasubstitués.

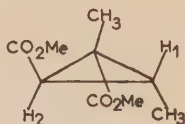
Composé	Solvant	Concentration (1 cc)	Nature du spectre	A (τ)	B (τ)	δ_{AB} ppm	JAB cps
	CDCl ₃	87 mg	AB	8,79	8,20	0,59	5 ± 0,2
	Pyridine	90 mg	AB	9,19	7,56	0,63	4,5 ± 0,2
	CCl ₄	87 mg	AB	9,37	8,10	1,28	4,5 ± 0,2
	CCl ₄	87 mg	raie unique	8,58	8,58		
	Pyridine	96 mg	raie unique	8,21	8,21		

N. B. — L'identification du proton HA et HB sera faite ultérieurement.

La structure des composés que nous rapportons dans le tableau I, avait été établie par AUWERS et ses collaborateurs [3, 2] à partir de leur mode d'obtention et de leurs propriétés chimiques. Les résultats R.M.N., nous permettent d'écarter sans ambiguïté, non seulement une structure acyclique mais encore tout autre isomère cyclique. Considérons les produits résultant de la décomposition de la diméthyl-3,4-dicarbométhoxy-3,4- Δ_1 -pyrazoline trans dont la structure est formellement établie par son spectre RMN (voir Partie expérimentale).



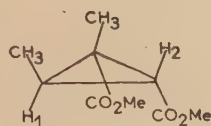
Aucun impératif cinétique ou thermodynamique ne peut expliquer à priori l'obtention d'un isomère cyclique du type III'B



(III'B)

Les méthodes spectrographiques que nous avons utilisées, montrent que la pyrolyse des deux pyrazolines conduit à un mélange de deux produits uniquement. D'autre part si le produit III'B se formait, son spectre RMN présenterait deux bandes CH_3 distinctes, et un quartet du type AB correspondant aux deux protons cycliques. D'autre part le proton H₁ serait couplé avec le méthyl et donnerait un octet. Réciproquement, non seulement les deux CH_3 ne seraient pas identiques, mais un des deux serait dédoublé par couplage avec H₁. Les résultats rapportés dans le tableau I et dans la Partie expérimentale montrent que les deux méthyls et les deux hydrogènes sont identiques. Pour les mêmes raisons le produit I'B peut être éliminé. Son spectre RMN devrait présenter deux bandes CH_3 et la

constante de couplage $J_{H_1-H_2}$ déduite du système serait de l'ordre de 6 à 8 cps (couplage trans) alors que celle que nous avons calculée est de $-4,5$ cps (J_{gem}).



(I'B)

Les composés du type III dont les substitutions sont identiques de part et d'autre du plan du cycle, donnent une seule raie d'absorption pour les deux protons. Ceux du type I et II qui sont disymétriquement substitués conduisent à un spectre du type AB. Il y a donc dans ces derniers, deux types de protons de glissements chimiques différents, symbolisés par les lettres A et B. Cette différence ne peut être due qu'aux influences à longue distance exercées par les substituants sur ces protons. Comparons les composés IIIA et IA qui possèdent les mêmes substituants :

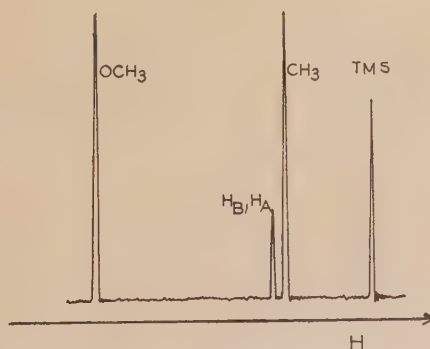
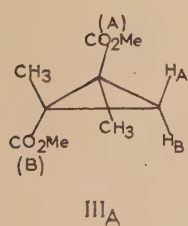


FIG. 2

Si nous prenons comme plan de symétrie le plan du cycle, nous voyons que, l'action de $CO_2Me(A)$ sur le proton H_A , est identique à celle de $CO_2Me(B)$ sur H_B . De même, l'action de $CO_2Me(B)$ sur H_A est identique à celle de $CO_2Me(A)$ sur H_B . Si nous appliquons le même raisonnement aux CH_3 , il est facile de voir que les deux pro-

tons subissent les mêmes influences. Il est tout à fait normal qu'ils aient les mêmes glissements chimiques et qu'ils donnent une seule raie d'absorption (Fig. 2).

Dans le cas des dérivés du type I, nous voyons que : HB subit l'influence de deux groupements carbométhoxy cis et celle de deux méthyls placés en trans.

HA est soumis à l'action de deux CO_2Me trans et de deux CH_3 cis. Ceci justifie l'obtention d'un spectre AB (fig. 3), les deux protons étant différents.

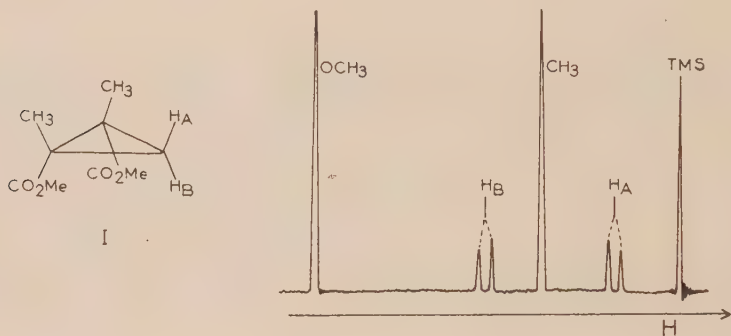


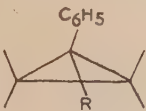
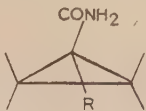
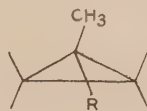
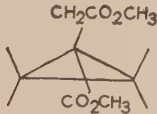
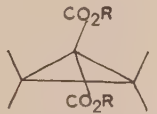
FIG. 3

On constate en conclusion, que la R.M.N. est une méthode particulièrement intéressante pour l'identification des composés de cette série.

III. APPLICATION AUX DÉRIVÉS 1-1 DISUBSTITUÉS

Les composés de ce type ont été obtenus par cyclisation. Le point de départ est un ester de formule générale $R-CH_2-CO_2Et$, que nous avons condensé avec le dibromo-éthane ou le chloro-bromo-éthane, en utilisant comme agent de cyclisation soit l'alcoolate de sodium en milieu alcool, soit l'amidure de sodium en milieu étheré. Les rendements de ces réactions sont en général très mauvais, et le produit résultant est presque toujours un mélange de produit cyclisé et de l'ester de départ, qu'il est facile de décèler (voir Partie expérimentale). Les échantillons sur lesquels a été faite l'étude R.M.N. ont été obtenus par chromatographie en phase gazeuse ou sur colonne, et contrôlés par leur analyse élémentaire. Les composés que nous avons synthétisés sont représentés dans le tableau II.

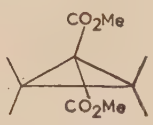
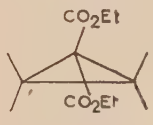
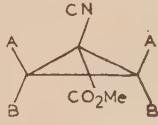
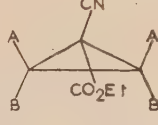
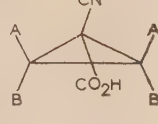
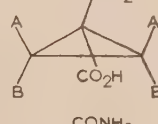
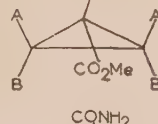
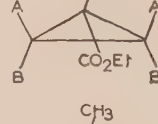
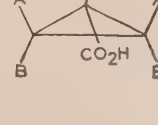
TABLEAU II

			
$R=CO_2CH_3$ IVA	$R=CO_2CH_3$ VA	$R=CO_2CH_3$ VIA	$R=CO_2CH_3$ VIIA
$CO_2C_2H_5$ IVB	CO_2H VB	$CO_2C_2H_5$ VIB	CO_2H VIIB
CO_2H IVC	$CONH_2$ VC	CO_2H VIC	
$CONH_2$ IVD			
C_6H_5 IVE			
 (*)  $R=Me$ IXA Et IXB H IXC			

Les résultats spectraux relatifs à ces divers composés sont résumés dans le tableau III.

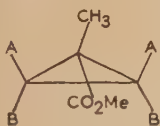
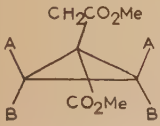
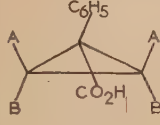
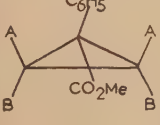
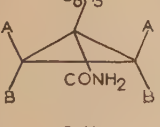
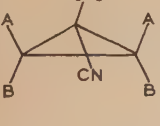
(*) Ce composé a été synthétisé par MM. El GANDOUR et SOULIER, que nous remercions

TABLEAU III

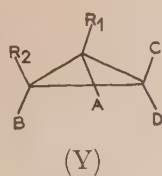
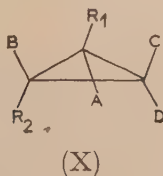
Composés	Solvant	Nature du spectre	HB (τ)	HA (τ)	Centre de symétrie ou absorption HA = HB τ
	CCl ₄ C ₆ H ₆	raie unique »			8,65 8,77
	CCl ₄ C ₆ H ₆	raie unique »			8,67 8,72
	CCl ₄ C ₆ H ₆	raie unique A ₂ B ₂	8,96	9,10	8,38 (9,03)
	CCl ₄ C ₆ H ₆	raie unique A ₂ B ₂	8,92	9,10	8,41 (9,01)
	CDCl ₃ C ₆ H ₆	raie unique A ₂ B ₂ mal résolu	8,75	9,10	8,24 (8,92)
	Pyridine	A ₂ B ₂ mal résolu	8,15	8,21	(8,18)
	CCl ₄ C ₆ H ₆	A ₂ B ₂ * A ₂ B ₂ *	8,34 8,34	8,40 8,76	(8,37) (8,55)
	CDCl ₃ C ₆ H ₆	A ₂ B ₂ * A ₂ B ₂ *	8,34 8,31	8,40 8,72	(8,37) (8,51)
	CCl ₄ C ₆ H ₆	A ₂ B ₂ A ₂ B ₂	8,70 8,84	9,28 9,64	(8,99) (9,04)

* Spectre non analysé.

TABLEAU III (Suite)

Composés	Solvant	Nature du spectre	HB (τ)	HA (τ)	Centre de symétrie ou absorption HA=HB τ
	CCl ₄	A ₂ B ₂	8,84	9,40	(9,12)
	C ₆ H ₆	A ₂ B ₂	8,80	9,64	(9,22)
	CCl ₄	A ₂ B ₂	8,70	9,24	(8,97)
	C ₆ H ₆	A ₂ B ₂	8,42	8,80	(8,61)
	C ₆ H ₆	A ₂ B ₂	8,52	9,12	(8,82)
	CCl ₄	A ₂ B ₂	8,53	8,90	(8,72)
	C ₆ H ₆	A ₂ B ₂	8,53	9,09	(8,81)
	CCl ₄	A ₂ B ₂	8,53	9,05	(8,79)
	C ₆ H ₆	A ₂ B ₂	8,33	9,23	(8,78)
	CCl ₄	A ₂ B ₂	8,34	8,67	(8,51)
	C ₆ H ₆	A ₂ B ₂	8,99	9,40	(9,20)

Il n'y a pas de difficulté pour distinguer le produit cyclisé du produit de départ (voir Partie expérimentale, mélange cyanocyclopropane-carboxylate d'éthyle et cyanacétate d'éthyle). Leur identification par rapport à d'autres isomères cycliques ne présente pas davantage de difficultés puisque la totalité des spectres de ces composés sont du type A₂B₂ lorsque R₁ ≠ R₂ à une exception près que nous éluciderons par la suite. Des produits tels que X et Y seraient identifiables par la nature de leur spectre R.M.N.



En effet ces composés posséderaient quatre types de protons différents et donneraient un spectre plus complexe du type ABCD, sans symétrie aucune alors que les spectres A_2B_2 sont essentiellement reconnaissables à ce caractère (fig. 4).

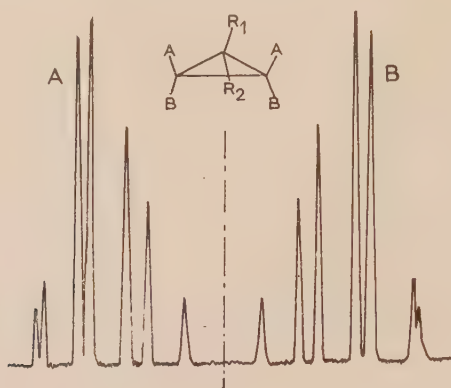


FIG. 4

Pour tous les composés où $R_1=R_2$ les spectres des protons cycliques se présentent sous la forme d'une raie unique, prouvant ainsi que dans ce cas les quatre protons sont identiques.

Nous avons essayé de montrer comment la R.M.N. peut être utilisée pour l'étude de ces composés. Il est nécessaire cependant de préciser les limites d'application de cette technique. En effet les substituants jouent un rôle considérable sur la protection magnétique des protons et par voie de conséquence sur la nature du spectre. Il est donc nécessaire de faire une étude systématique de ces influences et d'essayer d'en déduire quelques règles empiriques. Ce point fera l'objet du deuxième chapitre de notre travail.

DEUXIÈME CHAPITRE

INFLUENCES DES SUBSTITUANTS SUR LES PROTONS CYCLOPROPANIKES

I. ÉTUDE DES GLISSEMENTS CHIMIQUES EN FONCTION DU POUVOIR ATTRACTEUR

A) Données générales.

De nombreux auteurs, en particulier BOOTHNER-BY et NAAR COLIN [13], SHOOLERY et ROGERS [14], DAILEY et SHOOLERY [15a], CAVANAUGH et DAILEY [15b] ont étudié le déplacement chimique des protons alicycliques et aliphatiques en fonction de l'électronégativité des substituants. Ces résultats ont été répertoriés par L.M. JACKMAN [9, pages 52-53]. Tous ces auteurs ont montré que :

— Les groupements attracteurs d'électrons provoquent par désaturation électronique, une diminution de la protection magnétique des protons. Il y a par conséquent déplacement des raies d'absorption de ces protons vers les basses fréquences.

— Cette diminution de la protection magnétique ou « déblindage », est fonction du pouvoir attracteur d'électrons du substituant.

— Le « déblindage » est fonction du nombre de liaisons séparant le substituant du proton considéré. Le déplacement consécutif à ce déblindage sera donc plus important en α qu'en β comme on peut le voir sur le tableau IV.

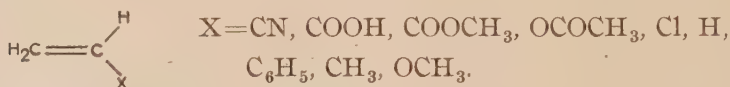
TABLEAU IV

Résultats concernant les composés de formule générale $XCH_2CH_2CH_3$.

(X)	α CH ₂	β CH ₂	CH ₃
NO ₂	133,3	268,7	327,9
Cl	181,3	281,0	326,0
Br	188,6	275,5	325
I	200,4	277,4	327,5
CN	258,4	286,5	334,4
COOH	251,4	289,4	329,6
C ₆ H ₅	234,5	290,6	322,6

Les glissements chimiques sont donnés en c.p.s. à 60 Mc et par rapport au benzène comme référence externe.

Une étude similaire a été effectuée dans la série éthylénique par CASTELLANO et WAUGH [16], REDDY, GOLDSTEIN, BOOZER [17], MANDELL [18, 19, 20] sur les composés suivants :

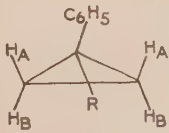


Tous ces auteurs ont montré que les glissements chimiques des protons vinyliques étaient fonction du pouvoir attracteur des divers substituants X.

B) Cas des dérivés cyclopropaniques.

Les glissements chimiques obtenus dans notre série sont donnés dans les tableaux V et VI.

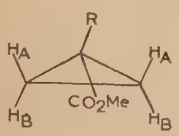
TABLEAU V

	R	HA(τ)	HO(τ)	HB(τ)
	CO ₂ CH ₃	8,90	8,72	8,53
	CO ₂ H	8,79	8,61	8,43
	CN	8,67	8,52	8,34

N. B. — L'identification des protons HA et HB sera faite ultérieurement. HO correspond à la fréquence $\nu_A + \nu_B$ qui est le centre de symétrie du spectre A₂B₂. Les valeurs indiquées ci-dessus sont en valeurs de τ , dans CCl₄.

TABLEAU VI

Composés possédant en commun la fonction carbométhoxy

	R	HA(τ)	HO(τ)	HB(τ)
	CH ₃	9,40	9,12	8,84
	CH ₂ CO ₂ CH ₃	9,24	8,97	8,70
	C ₆ H ₅	8,90	8,72	8,53
	CO ₂ CH ₃		8,65	
	CONH ₂	8,40	8,37	8,34
	CN	(8,18)*	8,38	(8,03)*

N. B. — Mêmes remarques que pour le tableau V. HO correspond aussi à la position exacte de la bande lorsque celle-ci est unique. Les valeurs ci-dessus ont été déterminées dans le CCl₄ utilisé comme solvant ; * valeurs corrigées (voir page 34).

Les résultats rapportés dans le tableau VI montrent que lorsqu'on passe de R=CH₃, qui est donneur d'électrons à R=CN qui lui, est attracteur, on observe un déplacement des raies de résonance vers les champs faibles. Ce phénomène de « déblindage » par effet attracteur d'électrons se retrouve donc dans la série cyclopropanique. L'examen du tableau appelle deux remarques concernant les composés pour lesquels R=CN et R=C₆H₅. Dans le cas du premier, le signal d'absorption des protons est situé à des champs légèrement plus forts que ceux du produit qui le précède. Cette anomalie sera expliquée par la suite sur la base de l'anisotropie diamagnétique du nitrile qui tend à déplacer les protons vers les champs forts, par un effet de « blindage » à longue distance. La seconde remarque concerne le petit écart existant entre les composés où R=C₆H₅ et R=CO₂CH₃ (0,07 ppm). Cette anomalie est imputable au cycle aromatique qui tend à « déblinder » tous les protons du cycle, à cause de son anisotropie diamagnétique. Dans ce cas l'effet est l'inverse de celui du nitrile.

En conclusion, il semble que le phénomène de « déblindage » par désaturation électronique au niveau du proton se retrouve dans la série cyclopropanique et que, plus le substituant est attracteur, plus les fréquences de résonance sont faibles. Cet effet est d'autant plus remarquable qu'il intéresse des protons situés en β d'un substituant. Ceci est en faveur d'une structure permettant une transmission des effets électroniques plus facile que dans un composé saturé.

II. STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS CYCLOPROPANIKES.

A) Données bibliographiques.

Considérons les composés de formule générale (X) qui donnent des spectres du type A_2B_2 .



(X)

Les deux types de protons dont les glissements chimiques sont différents sont symbolisés par les lettres A et B. Le point le plus délicat est celui de la « stéréochimie », c'est-à-dire de l'identification des deux types de protons existant dans ces molécules. Comme chacun de ces composés possède une fonction ester, nous avons axé cette étude sur l'action de ce groupement sur les protons cis et trans par rapport à lui. Il s'agit donc de savoir quelle est la bande qui correspond aux protons cis et celle qui correspond aux trans.

Les résultats donnés dans la littérature sont à cet égard relativement cohérents. WIBERG et NIST [21] ont montré que, dans l'acide cyclopropane carboxylique, les protons β cis par rapport à la fonction acide absorbent à des champs plus faibles que les protons trans. De même GRAHAM et ROGERS [22] trouvent que dans l'acide cyclopropane tricarboxylique-1,1,2 le proton β cis résonne aux champs plus faibles que ceux qui sont en trans. Ces résultats sont généralement déduits de la valeur des constantes de couplage et de la nature des spectres, mais sans jamais être clairement explicités. Ces faits sont utilisés par HUTTON et SCHAEFFER [23]

Ces auteurs ont étudié les cis et trans chloro-1 méthyl-2 cyano-2 cyclopropane carboxylate de méthyle, représentés sur la figure 4. En passant du cis au trans le proton H_B est déplacé vers les champs faibles alors que H_A est déplacé vers les champs forts. Dans le cas de l'acide chrysanthémique et de ses esters éthyliques, le passage de la forme cis à la forme trans entraîne un déplacement considérable du proton H_A vers les champs faibles (21 cps). On peut conclure par conséquent que l'introduction d'un groupement ester provoque un « déblindage » des protons en position cis.

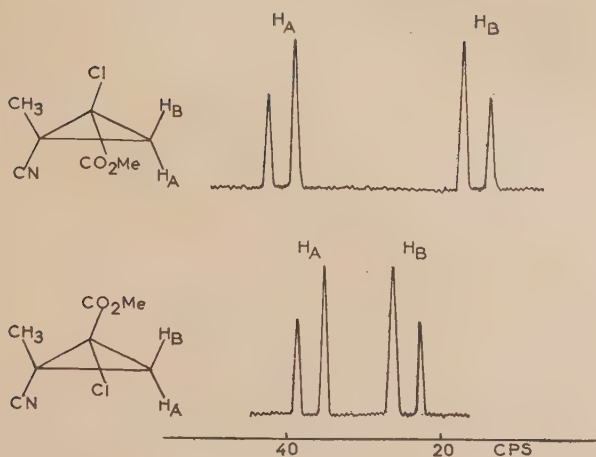


FIG. 4

Les valeurs indiquées ci-dessus sont en cps, par rapport au TMS comme référence interne.

L'hypothèse ci-dessus, est en accord avec les résultats rassemblés par JACKMAN [9] concernant les mono et diesters éthyléniques du type maléate, fumarate, tiglate de méthyle pour lesquels on a montré que le proton cis par rapport à la fonction ester résonne aux champs plus faibles que le trans. Nous pensons que cet effet de « déblindage » se justifie par la présence du groupement carbonyle. On sait que le $C=O$ possède une anisotropie diamagnétique dont on peut schématiser les effets selon la figure 5 [9, page 124].

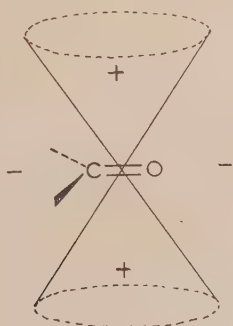


FIG. 5

On définit ainsi deux zones d'influence de signes opposés. Dans les deux cônes symbolisés par le signe (+), l'effet à longue distance du carbonyle correspond à une augmentation de la protection magnétique qui se traduit par un déplacement des signaux d'absorption vers les champs forts. Dans la zone (—), la double liaison C=O provoque un « déblindage » et un déplacement vers les champs faibles. De nombreux auteurs ont utilisé cette propriété particulière pour élucider la stéréochimie de certains composés [24, 25, 26].

B) Cas des dérivés disubstitués-1,1.

L'action à longue distance d'un carbonyle sur un proton ou sur un groupe de protons dépend de leur orientation mutuelle. L'observation des modèles moléculaires montre que, dans le cas des dérivés cyclopropaniques, les protons cis et trans subissent tous les quatre, un « déblindage » (ils se trouvent dans la zone —), mais que cet effet doit être plus important en cis qu'en trans, la distance étant plus favorable à un tel effet. Il y avait donc de fortes probabilités pour que les protons β cis soient situés à des champs plus faibles que les trans. Cette hypothèse s'est trouvée confirmée par le spectre du cyano-1 cyclopropane carboxylate de méthyle (IVA). Nous avons vu dans le chapitre précédent que lorsque les deux substituants R_1 et R_2 étaient différents, il y avait deux types de protons qui conduisaient à un spectre A_2B_2 . La seule exception à cette règle, rencontrée dans la série des dérivés gem-disubstitués, concerne le composé IVA quand le solvant utilisé est le CCl_4 ou $CDCl_3$. Cette anomalie est très certainement imputable au groupement nitrile. Les triples liaisons $C\equiv C$ et $C\equiv N$ possèdent aussi une anisotropie diamagnétique due aux électrons π . Ce phénomène a été étudié par de nombreux auteurs [9, 10] et peut être schématisé comme sur la figure 6.

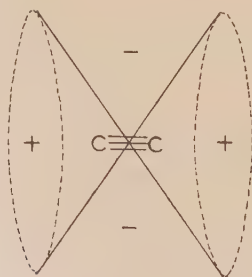


FIG. 6

L'équation donnant le déplacement chimique provoqué par une triple liaison, contient tous les paramètres structuraux déterminant les positions réciproques des substituants ainsi que les facteurs propres à la triple liaison qui intervient.

$$\Delta\omega = 1/3 \Delta\chi (3 \cos^2 \alpha - 1) R^{-3}$$

où $\Delta\omega$ est le déplacement que nous voulons évaluer (cps).

R est la distance entre le centre de la triple liaison et le proton considéré,

α est l'angle entre l'axe de la triple liaison et celle de la liaison C—H.

$\Delta\chi$ mesure la susceptibilité magnétique de la triple liaison.

En utilisant les résultats obtenus par REDDY, GOLDSTEIN, MANDELL [18] et CROSS, HARRISON [26], nous avons pu évaluer l'action de CN sur les protons cis et trans (fig. 7).

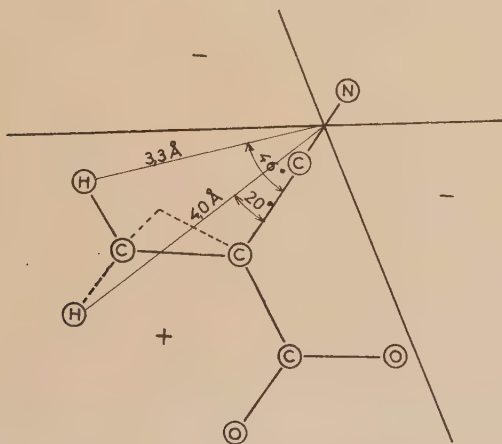


FIG. 7

N. B. — Les paramètres utilisés pour le calcul du « blindage » des protons cis et trans sont tirés de la littérature [27, 28, 29, 30]. Les valeurs déterminées correspondent à une fréquence d'utilisation de 56,4 Mc.

Les quatre protons se trouvent dans le cône de « blindage » du nitrile, mais le déplacement vers les champs forts qui en résulte, n'est pas le même pour les protons cis et trans. Le calcul montre que les protons trans sont déplacés de 0,35 ppm, alors que les cis ne

le sont que de 0,20 ppm. En l'absence de ce phénomène, le spectre du cyano-1 cyclopropane carboxylate de méthyle devrait se présenter, non pas comme une raie unique située à 8,38 τ , mais sous la forme d'un spectre A_2B_2 , comprenant deux groupes de raies centrées à :

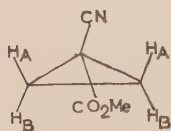
8,38 — 0,35 = 8,03 τ pour les protons trans par rapport à CN

8,38 — 0,20 = 8,18 τ pour les protons cis par rapport à CN

La différence entre les deux étant de 0,15 ppm.

Quoique approximatif, ce calcul nous permet de confirmer l'hypothèse de départ, à savoir que les protons cis par rapport à la fonction ester, résonnent aux champs les plus faibles. Il est à noter que dans un solvant tel que le benzène, le spectre du cyano-1 cyclopropane carboxylate de méthyle est du type A_2B_2 et l'écart entre les deux groupes de bandes est de 0,13 ppm au lieu de 0,15 théorique (voir ci-dessus).

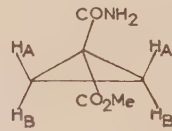
D'autres arguments plaident en faveur de cette hypothèse. Comparons les glissements chimiques des protons dans les composés IVA et VIA ci-dessous :



(IVA)

HA = 8,18 τ

HB = 8,03 τ



(VIA)

HA = 8,40 τ

HB = 8,34 τ

En passant du premier au second, nous devons nous attendre à un déplacement des deux bandes vers les champs forts par suite de la diminution d'électronégativité du substituant. D'autre part, en remplaçant un nitrile par un $CONH_2$, nous introduisons un groupement carbonyle, c'est-à-dire un « déblindage » des protons qui doit être plus important en cis qu'en trans. Nous devons nous attendre à ce que la bande aux champs forts se déplace moins que l'autre. Effectivement, $\Delta H_A = 0,22$ ppm et $\Delta H_B = 0,31$ ppm.

Dans le cas des dérivés phénylés, il nous faut tenir compte du cycle aromatique qui possède lui aussi des propriétés particulières consécutives à son insaturation. Ce phénomène est bien connu et a donné lieu à de nombreux travaux [9, 10, 31, 32, 33]. Les actions à

longue distance de ce groupement peuvent être schématisées par la figure 8 [9, page 125].

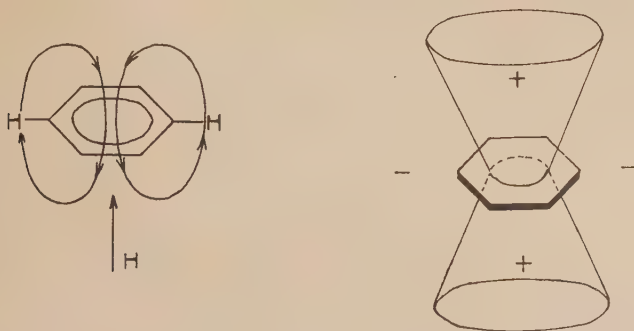
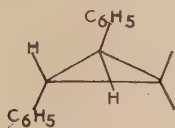
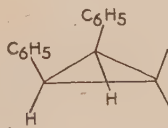


FIG. 8

CURTIN, GRUEN, SHOULDERS [33] ont montré que dans les diphenyl-1,2 cyclopropanes, les protons tertiaires absorbent à des champs plus élevés dans le cas du trans que dans le cas du cis ($\Delta = 13$ cps).

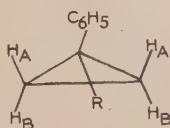


+106 cps



+93 cps

Les valeurs données ci-dessus sont en cycles par seconde par rapport au chlorure de méthylène. Ces résultats montrent que l'influence d'un phényl sur un proton β trans se traduit par un « déblindage » supérieur à celui que subit le même proton β , situé en cis. Pour les dérivés phénylés (tableau V) les influences du phényl et de l'ester jouent dans le même sens et les attributions que nous avons donné dans les tableaux V et VI sont justifiées. Il est correct de représenter ces composés comme ci-dessous :



$$\tau(\text{HA}) > \tau(\text{HB})$$

C) Cas des dérivés tétrasubstitués.

Considérons les données du tableau I. Dans le cas du produit III_B les deux protons cyclopropaniques donnent une seule raie d'absorption à 8,58 τ . Dans le composé cis (I_B), l'influence d'un second groupement carbométhoxy en cis par rapport au proton HA se traduit par un déplacement de la raie d'absorption de ce proton vers les champs faibles. Réciproquement, le second proton (HB) est déplacé vers les champs forts. Les spectres obtenus sont effectivement du type AB. Dans le cas de l'ester les deux doublets sont centrés à 8,10 τ et 9,38 τ au lieu de 8,58 τ . Le même phénomène se retrouve dans le cas de l'acide. Ces résultats ont été confirmés tout récemment par HOWDEN, ROBERTS [39] dans l'étude R.M.N. des méthyl-1 dicarboxylate de méthyle-1,2 cis et trans. Le proton cis par rapport aux deux fonctions ester est déplacé vers les champs faibles. Dans cette série la représentation utilisée dans le tableau I se justifie.

III. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

ÉTUDE DE LA CONFORMATION.

GRUEN, SHOULDERS [33] dont nous avons signalé les travaux ont montré que dans le cas des diphényl-1,2 cyclopropane et diphényl-1,2 cyclopentane cis et trans, l'action à longue distance d'un cycle aromatique se traduit par un « blindage » (déplacement vers les champs forts) des protons β cis et par un « déblindage » (déplacement vers les champs faibles) des protons β trans. En utilisant la forme du spectre des protons aromatiques, ces auteurs suggèrent qu'il doit y avoir libre rotation des groupes phényles, même dans le cas du diphényl-1,2 cyclopropane cis où l'encombrement stérique est loin d'être négligeable. La seconde hypothèse [9, p. 126] est que les cycles aromatiques sont perpendiculaires au plan de l'angle C (subs.)—C (cy.) — (H) comme le montre la figure 9.



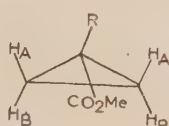
FIG. 9

Les glissements chimiques des protons tertiaires dans ces deux isomères sont bien expliqués, si l'on adopte cette représentation. Il est à remarquer que l'hypothèse du phényl dans le plan de l'angle défini plus haut, n'est pas envisagée par les auteurs. Elle ne pourrait en aucun cas rendre compte de ces valeurs. Notre but est d'interpréter les résultats R.M.N. sur la base de l'influence à longue distance des substituants en tenant compte des facteurs géométriques que cela implique. Le fait que deux isomères du type III et I, possédant les mêmes substituants, présentent deux spectres aussi fondamentalement différents, illustre l'importance de ces effets. Réciproquement ce fait montre l'utilité de la spectroscopie de R.M.N. dans l'étude de la stéréochimie.

Examinons les résultats contenus dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Glissements chimiques des protons OCH_3

	R	OMe (τ)
	CN	6,18
	COOCH_3	6,30
	CONH_2	6,33
	C_6H_5	6,50
	CH_3	6,40

Il est logique de ne pas mettre en cause les différentes électronégativités de R pour rendre compte des variations de glissements chimiques des protons OCH_3 . En effet, la désaturation électronique ne peut être effective au-delà de la position β . Même si cela était, il existe des anomalies flagrantes dans le sens de cette variation, et

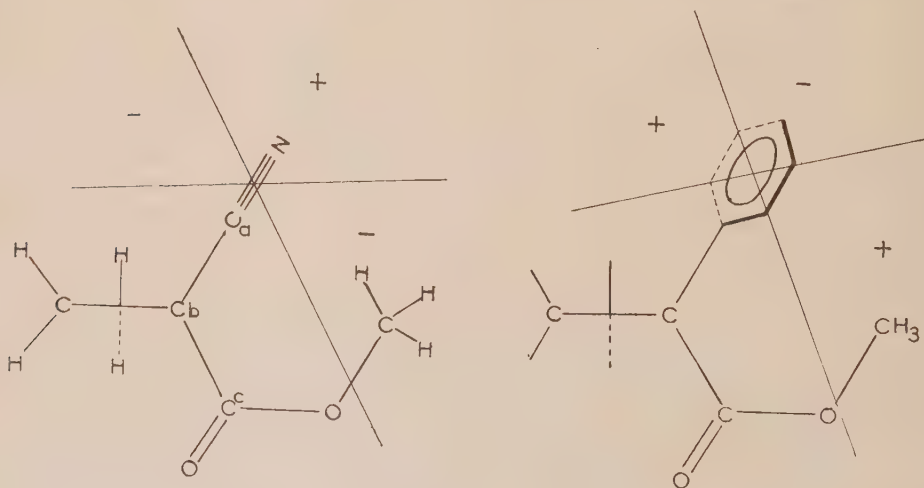


FIG. 10

tout particulièrement les valeurs de 6,50 τ pour $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ et 6,18 τ lorsque R est un CN. Nous avons pensé interpréter ces différences sur la base des actions à longue distance des deux groupements ci-dessus. La façon la plus simple de rendre compte de ces résultats consiste à écrire les composés IVA et VA comme dans la figure 10 (ci-dessus).

Dans ces conditions les protons OCH_3 se trouvent dans le cône de « blindage » du cycle aromatique (il en résulte une fréquence de résonance plus élevée) et dans le cône de déblindage du nitrile (d'où déplacement vers les champs faibles).

Cette représentation implique :

1) La non-rotation du phényl, ce dernier se plaçant dans ces conditions dans un plan perpendiculaire au plan défini plus haut, ou, si la libre rotation existe, son effet moyen équivaut à un « blindage » des protons OCH_3 . La première des deux hypothèses nous paraît plausible, compte tenu de la présence sur le même carbone d'un groupement aussi encombrant que CO_2Me ou CO_2Et .

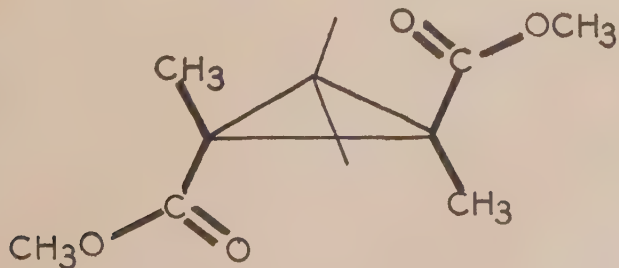
2) Qu'il n'y a pas libre rotation du groupe carbométhoxy. Cette hypothèse est d'autant plus valable qu'il y a, en plus de l'interaction avec le substituant géminale, gêne stérique entre l'ester et les protons du cycle surtout dans le cas de CO_2Et .

D'autre part, dans le cas du cyano-1 cyclopropane carboxylate d'éthyle ou de méthyle, la rotation du nitrile, si elle a lieu, ne modifie pas les influences à longue distance de ce groupement, et le « déblindage » des protons OCH_3 ou $\text{OCH}_2\text{—CH}_3$, ne peut se manifester que dans la région symbolisée par le signe (—) selon la figure 10.

Les raisons énumérées ci-dessus, nous ont conduit à adopter le mode de représentation de la figure 10, c'est-à-dire le COO dans le plan de l'angle Ca—Cb—Cc , et la double liaison C=O dirigée vers le centre du cycle.

Il est à remarquer que dans une telle conformation, le carbonyle « déblindé » aussi les protons trans, mais de façon moins sensible que les cis. Cette représentation a l'avantage de rendre compte, d'une part, des glissements chimiques des protons de l'ester, d'autre part, d'expliquer les écarts entre les protons cyclopropaniques cis et trans par rapport à COOR .

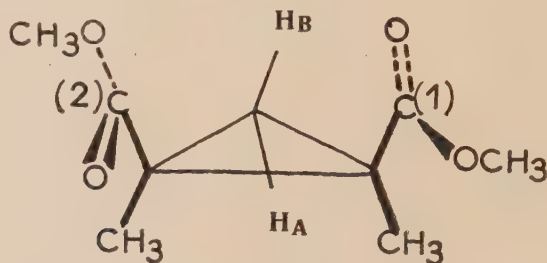
Considérons le cas des dérivés tétrasubstitués-1,1-2,2. Dans le diméthyl-1,2 cyclopropane dicarboxylate de méthyle-1,2 trans, les deux protons donnent une seule raie d'absorption à 8,58 τ . Si nous tenons compte des hypothèses ci-dessus, la conformation de ce composé doit être la suivante :



Dans ce cas particulier, l'interaction entre les OCH_3 et les CH_3 cycliques défavorise la libre rotation des CO_2Me et rend encore plus probable une telle conformation. D'autre part, la position des carbonyles est très favorable (voir figure 5) à un « déblindage » des protons H_A et H_B ; chacun d'eux subit l'influence d'un carbonyle en cis et en trans (le premier effet étant certainement le plus important).

Pour rendre compte de toutes les données du problème, il faut que chaque $\text{C}=\text{O}$ ait la même orientation, non seulement vis-à-vis des protons cis et trans (puisqu'ils absorbent aux mêmes champs), mais aussi vis-à-vis des CH_3 cycliques puisque ces derniers donnent eux aussi une seule raie d'absorption. Si pour les raisons énumérées ci-dessus, nous excluons la possibilité de libre rotation, qui satisferait à ces deux exigences, la représentation de la figure 10 conviendrait.

Dans le cas du dérivé cis, où la libre rotation est semble-t-il tout à fait utopique, une orientation spatiale des substituants identique à celle du dérivé trans, est impossible à cause de la répulsion des dipôles $\text{C}=\text{O}$. La position préférentielle, (celle dans laquelle les forces de répulsion et l'encombrement stérique sont minima) peut être représentée par la figure ci-dessous :



Les carbonyles se placeraient dans un plan perpendiculaire à l'angle des liaisons extérieures. Il est à remarquer que dans la position la plus favorable du carbonyle (1), le « déblindage » que subissent les deux protons H_A et H_B est inférieur à celui qu'ils subissent dans le cas du dérivé trans, où le $\text{C}=\text{O}$ est supposé être dirigé vers le centre du cycle. Le second carbonyle (2) a une orientation spatiale encore moins favorable, donc une action plus faible. Par conséquent, le « déblindage » que subit le proton H_B doit être inférieur à celui qu'il subirait si les deux $\text{C}=\text{O}$ étaient orientés comme dans le cas du dérivé trans. La même remarque est valable pour le proton H_A .

On doit donc s'attendre à ce que, par rapport au composé trans, le déplacement vers les champs faibles du proton cis (H_B) soit inférieur au déplacement vers les champs forts du proton trans (H_A). Effectivement, en passant de l'isomère trans à l'isomère cis, les déplacements chimiques sont de $8,10-8,58=-0,48$ ppm pour H cis, et de $9,38-8,58=+0,80$ ppm pour H trans. La même chose se vérifie dans le cas des diacides.

L'hypothèse développée tout au long de ce chapitre nous paraît justifiée puisqu'elle nous permet d'interpréter les résultats spectraux, sans négliger les facteurs structuraux (encombrement stérique) et électroniques (répulsion des dipôles). La démonstration rigoureuse de cette hypothèse pourra se faire par l'étude à basses températures de ces composés.

Si le système est rigide comme semblent le montrer les résultats que nous rapportons ici, le refroidissement de l'échantillon ne doit pas apporter de modifications notables aux effets observés.

TROISIÈME CHAPITRE

ÉTUDE STRUCTURALE DES COMPOSÉS CYCLOPROPANQUES

INTRODUCTION

KARPLUS et ses collaborateurs [34, 35] ont donné une interprétation du couplage spin-spin. Les équations permettant de calculer les constantes de couplage contiennent un terme relatif aux angles déterminés par les liaisons C—H des protons qui se couplent. La constante J_{HH} gem. est une fonction sensible de l'angle H—C—H et les constantes J_{HH} cis et trans sont proportionnelles au carré du cosinus de l'angle diédrique H—C—C—H. La courbe théorique établie à partir de cette étude illustre bien la corrélation existant entre les constantes de couplage et les angles définis ci-dessus. Les résultats obtenus par ces mêmes auteurs [36] sur de nombreux composés (composés vinyliques, époxydes, lactones) sont généralement en accord avec la courbe théorique.

L'objet de cette étude était de voir si la théorie s'appliquait aux dérivés cyclopropaniques. Dans l'affirmative, la R.M.N. nous aurait permis d'apporter de précieuses indications sur la géométrie de ce cycle. Depuis le début de ce travail, un certain nombre d'auteurs [21, 23, 37, 38, 39] se sont intéressés à ce problème et ont donné des résultats souvent contradictoires, sans pouvoir en tirer de conclusions définitives.

Notre travail s'applique aux composés disubstitués-1,1 et tétrasubstitués-1,1-2,2 conduisant respectivement à des spectres A_2B_2 et AB . Ces derniers sont très faciles à analyser, la constante de couplage étant donnée directement par l'écart entre les composantes de chaque doublet. Les spectres A_2B_2 ont l'avantage de faire intervenir toutes les constantes de couplage, mais celles-ci ne peuvent pas être déterminées directement à partir du spectre expérimental. Leur évaluation nécessite le calcul théorique du spectre. Ce calcul qui représente la difficulté majeure de ce travail sera présenté dans le chapitre qui suit.

ANALYSE DES SPECTRES A_2B_2

Application aux composés gem-disubstitués.

A) Expérimentation.

Les spectres de R.M.N. des composés étudiés ont été effectués sur un spectromètre Varian, modèle 4311, équipé d'un superstabilisateur, et opérant à une fréquence de 56,4 Mc. Les solvants et les concentrations utilisés sont indiqués dans chaque cas, la température étant toujours de 21°. Sauf cas particulier, l'étalonnage a été effectué par la méthode habituelle de modulation, en contrôlant la fréquence de modulation par courbes de Lissajou sur un oscilloscope électronique.

Dans le cas des spectres A_2B_2 , les difficultés proviennent de ce que l'écart entre deux raies successives est faible (de 1 à 4 cps). Pour obtenir une précision suffisante, il est nécessaire d'opérer avec une vitesse de balayage la plus faible possible (de l'ordre de 0,3 à 0,6 cps par millimètre de papier), compatible avec la meilleure résolution possible. Dans ces conditions, pour réduire au maximum les défauts de linéarité du balayage horizontal du champ, nous encadrons la zone étudiée en modulant juste avant et juste après les raies d'absorption.

En faisant la moyenne de 8 à 10 spectres, les positions relatives des raies expérimentales peuvent être connues à $\pm 0,2$ cps. La position absolue ne pouvant être déterminée qu'à ± 2 cps. Dans les spectres que nous avons étudiés, la majorité des bandes expérimentales correspond à 1,2 ou 3 transitions. Ces trois transitions étant souvent très peu différentes, la fréquence expérimentale est donc une valeur moyenne. Pour le contrôle du spectre il sera tenu compte de la largeur de la bande. Ce contrôle est basé sur le fait que l'écart maximum entre les transitions calculées d'une même bande expérimentale, doit être inférieur ou égal à la largeur de la bande considérée à sa demi-hauteur.

Pour l'étude des spectres AB, dont l'écart entre les composantes de chaque doublet donne directement la constante de couplage, nous avons utilisé la méthode suivante. Nous modulons l'un des deux doublets à une fréquence bien déterminée. A l'aide d'un second oscilateur à basse fréquence, nous modulons ce même doublet à une fréquence telle que leur différence correspond à l'écart entre les deux composantes du doublet. Expérimentalement ceci se traduit par la formation d'un triplet parfaitement bien résolu, dont la composante centrale possède une intensité double des deux autres. On enregistre le phénomène de battement sur un enregistreur rapide et on mesure la différence de fréquences directement sur le papier que l'on étalonne en fonction du temps.

B) Approche théorique.

Le couplage des spins de deux groupes de protons identiques, conduit à des spectres du type A_2B_2 . L'analyse de tels spectres a été discutée en détail [10, 40, 41]. Nous nous référerons dans ce travail à l'étude qu'en ont faite DISCHLER et MAIER [41]. Notre système peut être représenté selon la figure 11 ci-dessous.

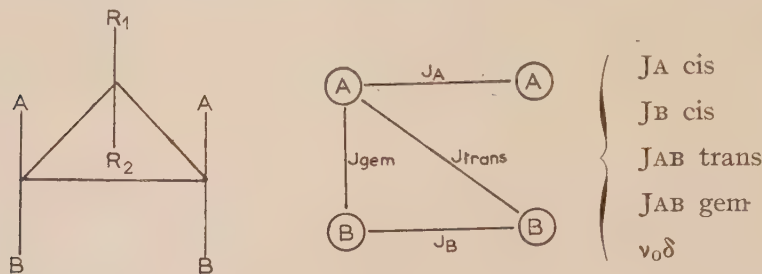


FIG. 11

Le calcul de ces spectres permet de déterminer les constantes de couplage J_A , J_B , J_{gem} , J_{trans} , ainsi que le glissement chimique $v_0\delta$ entre les deux types de protons A et B. Ces divers paramètres indiqués en marge de la figure ci-dessus, interviennent dans le calcul sous forme de combinaisons linéaires :

$$\begin{aligned} K &= J_A + J_B & N &= J_{gem} + J_{trans} \\ M &= J_A - J_B & L &= J_{gem} - J_{trans} \end{aligned}$$

Le spectre théorique comprend 24 raies : deux groupes de 12, symétriques par rapport à la fréquence $v_A + v_B/2$. Les positions respectives des raies et leur intensité en fonction des constantes de couplage et du glissement chimique (en cps), sont données dans le tableau VIII, pour une moitié de spectre. Les 12 autres bandes du spectre sont facilement déduites par raison de symétrie.

$$\begin{pmatrix} v_0\delta + 1/4K - 1/2N & 1/2N & -1/2L & 0 \\ 1/2N & 1/4K & 1/2L & 1/2N \\ -1/2L & 1/2L & -3/4K & -1/2L \\ 0 & 1/2N & -1/2L & -v_0\delta + 1/4K - 1/2N \end{pmatrix} - \Omega E = 0$$

E étant la matrice unité, Ω les valeurs propres. Eq. (1)

$$N = a - b = \pm \sqrt{C^2 - (v_0\delta)^2} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$v_0\delta = \pm 2 \sqrt{ab} \quad (3)$$

$$L = \pm \sqrt{G^2 - M^2} \quad (4)$$

$$F = d + f \quad (5)$$

$$D = c + e \quad (6)$$

$$G = (c - e) = (d - f) \quad (7)$$

$$C = a + b = g + h = h + i \quad (8)$$

TABLÉAU VIII

Fréquences et intensités pour une moitié de spectre A_2B_2

Raie	Fréquence	Intensité relative
a	$I/2 (C+N)$	$I-N/C$
b	$I/2 (C-N)$	$I+N/C$
c	$I/2 (D+G)$	$\sin^2 (\theta-\psi)$
d	$I/2 (F+G)$	$\cos^2 (\theta+\chi)$
e	$I/2 (D-G)$	$\cos^2 (\theta-\psi)$
f	$I/2 (F-G)$	$\sin^2 (\theta+\chi)$
g	$I/2 C + I/4 K - \Omega_3$	$[(a_{31}+a_{32}) \cos \Phi + (a_{32}+a_{34}) \sin \Phi]^2$
h	$I/2 C - I/4 K + \Omega_2$	$[(a_{22}+a_{24}) \cos \Phi - (a_{21}+a_{22}) \sin \Phi]^2$
i	$I/2 C + I/4 K - \Omega_2$	$[(a_{21}+a_{22}) \cos \Phi + (a_{22}+a_{24}) \sin \Phi]^2$
j	$I/2 C - I/4 K + \Omega_3$	$[(a_{32}+a_{34}) \cos \Phi - (a_{32}+a_{31}) \sin \Phi]^2$
k	$-I/2 C + I/4 K - \Omega_4$	$[(a_{42}+a_{44}) \cos \Phi - (a_{41}+a_{42}) \sin \Phi]^2$
l	$-I/2 C - I/4 K + \Omega_1$	$[(a_{11}+a_{12}) \cos \Phi + (a_{12}+a_{14}) \sin \Phi]^2$

Intensité d'un demi-spectre = 8.

N, L, K, M sont définis plus haut.

$$C = +\sqrt{(\nu_0\delta)^2 + N^2} \quad D = +\sqrt{(\nu_0\delta + M)^2 + L^2} \quad F = +\sqrt{(\nu_0\delta - M)^2 + L^2}$$

$$G = \sqrt{M^2 + L^2}$$

$$\sin \Phi = +\sqrt{I/2 (I - \nu_0\delta)/C \times N/|L|} \quad \sin \chi = +\sqrt{I/2 \left(I - \frac{\nu_0\delta - M}{F} \right)}$$

$$\sin \psi = +\sqrt{I/2 \left(I - \frac{\nu_0\delta + M}{D} \right)} \quad \sin \theta = +\sqrt{I/2 (I - M/G)}$$

$\Omega_1 \geq \Omega_2 \geq \Omega_3 \geq \Omega_4$ sont les solutions de l'équation séculaire I .

a_{ik} (i, k=1...4) sont les éléments de la matrice de diagonalisation.

Les transitions g, h, i, j, k, l, du tableau VIII, impliquent l'évaluation des valeurs propres $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4$ de l'équation séculaire 1. De même, le calcul des intensités nécessite la détermination des vecteurs propres du déterminant associé à cette matrice. La résolution de cette équation n'a pu être possible que grâce à l'utilisation d'une calculatrice électronique. Ces calculs ont été effectués sur une I.B.M. 1620, à la Faculté des Sciences de Montpellier.

C) Analyse d'un spectre.

a) Détermination approximative des paramètres à utiliser.

S'il est relativement facile, avec un ordinateur électronique, de calculer les fréquences et les intensités d'un spectre A_2B_2 à partir des paramètres K, L, M, N et $\nu_0\delta$, il est beaucoup plus difficile de déterminer les paramètres ci-dessus à partir des données expérimentales. Le problème consiste donc à évaluer approximativement ces paramètres, à calculer le spectre découlant de leur combinaison et à les modifier jusqu'à l'accord entre le spectre calculé et le spectre expérimental. Pour la recherche des valeurs approximatives de K, L, M, N et $\nu_0\delta$, nous nous sommes aidés de l'ouvrage de WIBERG et NIST [40e], dans lequel les auteurs publient un grand nombre de spectres de ce type, pour de multiples combinaisons de ces paramètres.

Les spectres des dérivés cyclopropaniques étudiés ici possèdent de 10 à 18 raies, au lieu de 24, et leur caractéristique essentielle est la présence de deux raies de faible intensité, bien distinctes des autres (1A et 1B, fig. 12). L'examen des spectres théoriques publiés par les auteurs ci-dessus montre que :

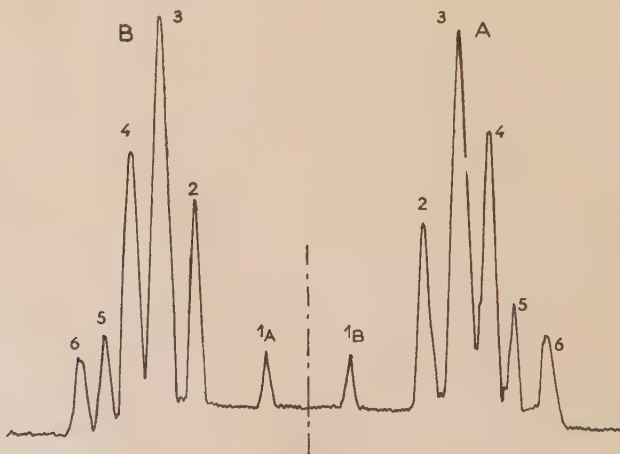


FIG. 12

1) Les spectres s'apparentant le mieux aux spectres expérimentaux, possédant en particulier les deux raies 1A et 1B, ont deux ou trois constantes de couplage différents dont **une négative** (J_{gem} ou J_{trans}). Les données de la littérature confirment d'ailleurs que la constante gem doit être considérée comme négative.

2) Le calcul des meilleurs spectres théoriques montre que les transitions a et b doivent être prises respectivement dans les bandes 4A (4B) et 3A (3B) ce qui d'après l'équation (2), $N=a-b$, donne $N>0$. C'est effectivement ce que l'on peut prévoir à partir de la théorie de KARPLUS et des observations récentes faites dans ce domaine par d'autres auteurs. L'identification des raies a et b permet d'obtenir $\nu_0\delta$ à partir de l'équation $\nu_0\delta = 2\sqrt{ab}$.

3) Les transitions e, f, et c, d, sont respectivement localisées en 2A (2B) et 6A (6B). L'identification des raies e, f, c, d, permet d'atteindre L (voir p. 46). Puisque les raies 6 et 2 ne sont pas dédoublées, cela signifie que la valeur de M doit être telle que $c-d=e-f$ est au plus égal à la largeur de ces bandes, environ 0,3 cps (Eq. 3).

4) La valeur approximative de K est obtenue assez rapidement après quelques essais. Pour ces spectres, K est toujours compris entre 19 et 20 cps.

5) Il est à remarquer que les raies 1A et 1B sont croisées par rapport au centre de symétrie du spectre (fréquence $\nu_A + \nu_B/2$) à une exception près.

b) *Calcul du meilleur spectre théorique.*

Le calcul, effectué par approximations successives est mené de la façon suivante ; connaissant a et b, nous pouvons en déduire N et $\nu_0\delta$. En supposant $M=0$ (M est très petit, de l'ordre de 0 à 0,3 cps et une telle variation modifie de façon négligeable les positions des raies à l'exception de c, d, e, f), nous en déduisons L en combinant les équations (4) et (7), page 46. Connaissant N, L, M, $\nu_0\delta$, nous déterminons les 6 dernières transitions en calculant les valeurs propres du déterminant (1) pour des valeurs de K variant de 19 à 20 cps avec un pas de variation de 0,1 cps. Les approximations ultérieures sont fonction des écarts entre le spectre calculé et le spectre expérimental. Les modifications de ces paramètres sont faites en tenant compte des observations suivantes :

1) Les raies j et g, sont très sensibles aux variations de K pour un N et $\nu_0\delta$ déterminés. Lorsque K augmente j et g s'éloignent des fréquences ν_A ou ν_B .

2) Les variations de L, en dehors de c d et e f dont L dépend, affectent surtout les raies k, h et i. Lorsque L augmente k et h se déplacent vers les grandes fréquences et i vers les faibles.

3) L'influence de N sur la position des raies dépend de la valeur de $\nu_0\delta$ correspondante, puisque $N=a-b$ et que $\nu_0\delta=2\sqrt{ab}$. (Eq. 2, 3).

Pour tout ce qui concerne l'influence des paramètres sur la position et les intensités des raies, nous renvoyons le lecteur aux références [23d et 40h] où ces corrélations ont été particulièrement bien étudiées. Le choix du meilleur spectre théorique est conditionné par les écarts entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Dans le cas où la raie constitue une transition unique, la précision requise est de $\pm 0,2$ cps. Lorsqu'il s'agit de plusieurs transitions correspondant à une raie non dédoublée, l'écart entre les transitions les plus différentes doit être inférieur à la largeur de la bande considérée à sa demi-hauteur. Cette méthode que nous pouvons qualifier de manuelle, a été utilisée au début de ce travail pour le calcul des spectres 1 et 2 (voir planches).

Nous décrivons en appendice le programme que nous avons réalisé par la suite (en collaboration avec M. FILLIATRE du Laboratoire de calcul numérique de la Faculté des Sciences de Montpellier), sur la base des éléments mentionnés dans ce chapitre. Ce programme est utilisable sur une I.B.M. 1620 à 20 000 positions de mémoire. Les données sont introduites par carte perforée et la machine imprime les transitions et les intensités calculées, accompagnées des paramètres correspondants, uniquement lorsque le spectre est correct, c'est-à-dire lorsque la somme des écarts est nulle.

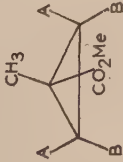
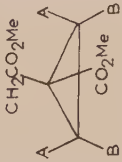
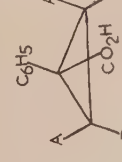
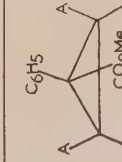
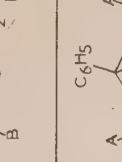
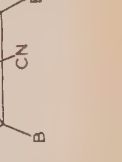
c) *Remarques sur les spectres.*

La plupart des spectres du type A_2B_2 que nous avons analysés sont représentés sur les planches situées en fin de chapitre. Chacune d'entre elles contient le spectre expérimental, le meilleur spectre calculé et un tableau récapitulatif des fréquences et intensités expérimentales et calculées. Nous n'avons donné que le système A_2B_2 correspondant aux protons cyclopropaniques. Les indications relatives aux autres protons (CH_3 , OCH_3 , OH , C_6H_5) sont mentionnées dans la partie expérimentale ou dans le texte.

Comme le montre le spectre théorique, à chacune des bandes du spectre expérimental correspondent une ou plusieurs transitions. Celles-ci sont schématisées par un trait plein dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité calculée. Nous avons indiqué par un trait en pointillé l'axe de symétrie du spectre ; l'intersection de cet axe avec la ligne de base correspond à la fréquence $\nu_A + \nu_B/2$ qui sera prise pour origine.

L'étalement est donné en cps par rapport au TMS utilisé comme référence interne. Les glissements chimiques des protons A et B (respectivement ν_A et ν_B) sont indiqués sur le spectre théorique.

TABLEAU IX

Produit	Solvant (1 cc)	Concen- tration	K	L	N	$\nu_A - \nu_B$ ($\delta_A - \delta_B$)	ν_A (τ_A)	ν_B (τ_B)	Jgem	Jtrans	Jcis M=0	Jcis M=0,3
	CCl ₄	80 mg	19	10,16	2,90	31,77 (0,56)	34,02 (9,40)	65,79 (8,84)	-3,68	6,48	9,5	9,65
	CCl ₄	85 mg	19,5	11,65	2,55	30,28 (0,54)	43,16 (9,24)	73,44 (8,70)	-4,55	7,10	9,75	9,90 9,60
	C ₆ H ₆	75 mg	19,3	10,80	3,28	33,82 (0,60)	49,90 (9,12)	83,72 (8,52)	-3,76	7,04	9,65	9,80 9,50
	C ₆ H ₆	76 mg	19,3	10,55	3,21	37,47 (0,56)	51,53 (9,09)	88,99 (8,53)	-3,67	6,88	9,80	9,95 9,65
	CCl ₄	saturé	19,2	10,45	3,20	29,43 (0,52)	53,42 (9,05)	82,84 (8,53)	-3,63	6,82	9,60	9,75 9,45
	C ₆ H ₆	49 mg	19,2	10,30	3,10	51,20 (0,90)	43,49 (9,23)	95,65 (8,33)	-3,60	6,70	9,60	9,75 9,45
	CCl ₄	55 mg	19,4	12,60	2,48	18,47 (0,33)	75,07 (8,67)	93,55 (8,34)	-5,06	7,54	9,70	9,85 9,55
	C ₆ H ₆	70 mg	19,6	12,75	2,23	23,34 (0,41)	33,98 (9,40)	57,32 (8,99)	-5,26	7,49	9,80	9,95 9,65

N. B. — Toutes les valeurs données ci-dessus sont en cps, à l'exception de $\delta_A - \delta_B$ (ppm).
 Les glissements chimiques des protons A et B sont exprimés d'abord en c.p.s.
 par rapport au T.M.S. interne (ν_A et ν_B) et en unités de τ (τ_A et τ_B).

Le tableau ne contient que les transitions d'un demi-spectre. Ces transitions, désignées par les lettres de la première colonne, ont été définies dans le tableau VIII. Les fréquences expérimentales et calculées sont données par rapport à l'origine choisie ci-dessus, par ordre de grandeur décroissante, c'est-à-dire de la raie la plus éloignée à la plus proche, cette dernière pouvant être négative. Les fréquences expérimentales qui correspondent à 2 ou 3 transitions sont données sous la forme $X \pm Y/2$. Y représente à la fois la largeur de la bande expérimentale à mi-hauteur et l'écart maximum pouvant exister entre les deux transitions extrêmes d'une même bande expérimentale.

Dans les troisième et quatrième colonnes, nous donnons les fréquences calculées pour $M=O$, ce qui implique $\nu_c=\nu_d$, $\nu_e=\nu_f$, $J_A=J_B$, et pour $M \neq O$, ce qui entraîne $\nu_c \neq \nu_d$, $\nu_e \neq \nu_f$, $J_A \neq J_B$. Les autres fréquences ne sont pas modifiées par une aussi petite variation de M.

Les deux dernières colonnes contiennent d'une part les intensités calculées d'après le tableau VIII et les intensités expérimentales déterminées par planimétrie. Les valeurs expérimentales correspondent à une, deux, ou trois transitions selon le cas. Les paramètres K, L, N, $\nu_0\delta$ ont été donnés dans le tableau IX.

La mesure des intensités par planimétrie s'est révélée très difficile, par suite du chevauchement des différentes bandes du spectre. D'autre part l'existence d'un bruit de fond non négligeable introduit des erreurs parfois considérables dans le choix de la ligne de base.

A une exception près (phényl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle) la bande g, d'intensité très faible, n'est pas observée.

Le signe de L ne modifie pratiquement pas les positions et les intensités des raies.

D'après les résultats contenus dans le tableau IX, nous pouvons constater que les effets de solvant sont surtout considérables en ce qui concerne les glissements chimiques. Par contre nous n'avons pas constaté de variations très importantes des constantes de couplage. Il est curieux de noter que dans le cas du composé Vc lorsque le spectre est fait dans le benzène, $\nu_0\delta$ est beaucoup plus grand, et les raies j et g ne sont plus croisées (planches V et VI).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La théorie de KARPLUS [34, 35, 36] prévoit que, dans le cas d'une hybridation sp^3 , les constantes de couplage de protons situés sur deux carbones voisins sont proportionnelles au carré du cosinus de l'angle diédrique $H-C-C-H$. Les valeurs de l'angle $H-C-H$ dans le cyclopropane données par la littérature [43, 44, 45] sont comprises entre 114 et 118° . Les angles diédriques correspondants sont $144-147^\circ$, entre deux hydrogènes cyclopropaniques trans et de 0° pour deux hydrogènes cis. Les équations de KARPLUS donnent pour ces valeurs-là, une constante de couplage J_{cis} de $8,2$ cps et une constante J_{trans} comprise entre $5,9$ et $6,4$ cps. Les constantes de couplage déterminées ici (tableau IX) varient entre $6,48$ et $7,54$ cps pour un couplage trans et $9,5$ à $9,8$ pour deux hydrogènes cis. La valeur moyenne étant de $7,00$ et $9,67$ cps pour J_{trans} et J_{cis} . Bien que supérieures aux valeurs prévues par la théorie, ces constantes de couplage sont dans l'ordre de grandeur prévue par elle ($J_{cis} > J_{trans}$). Cet accord relativement bon avec la théorie semblerait indiquer que la structure du cyclopropane n'est pas fondamentalement différente de celle d'autres hydrocarbures saturés.

Pour les angles signalés plus haut, la courbe théorique de GUTOWSKY et col. [36], prévoit une constante de couplage J_{gem} comprise entre $+4,5$ et $+7$ cps. Celles que nous avons mesurées au cours de ce travail, sont négatives et comprises entre $-3,68$ et $-5,26$ cps. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de GRAHAM et ROGERS [22] et WEIT-KAMP et col. [44] qui donnent des constantes de couplage de $+4,80$ à $+9,0$ cps. Il paraît certain actuellement que J_{gem} a un signe opposé à celui de J_{trans} . **D'ailleurs, pour obtenir un spectre calculé, identique au spectre expérimental, il est nécessaire qu'une**

des deux constantes, J_{gem} ou J_{trans} , soit négative. Il ne nous paraît pas raisonnable d'envisager une corrélation du type de celle que donne KARPLUS entre J_{gem} et l'angle $H-C-H$ dans le cyclopropane. Les valeurs de J_{gem} résumées dans le tableau IX correspondent à des angles $H-C-H$ fort éloignés de ceux qui ont été calculés et mesurés jusqu'à ce jour par des méthodes autres que la R.M.N.

LYNDEN-BELL et SHEPPARD [45], MULLER et PRITCHARD [46] ont analysé les spectres R.M.N. du C^{13} de nombreux dérivés, en particulier de l'acétylène, éthylène, éthane, cyclohexane, cyclopropane et trouvent des $J_{C^{13}-H}$ respectivement égales à 249, 251, 156, 3, 125, 161 cps. Le fait que cette constante soit de 161 cps dans le cas du cyclopropane renforce la suggestion selon laquelle la liaison $C-H$ serait plus près d'une liaison hybride sp^2 que sp^3 . Le cyclopropane serait donc plus près d'un carbure insaturé que d'un carbure saturé. De nombreuses observations chimiques et physico-chimiques (absorption I.R. et U.V., moments dipolaires), ont conduit certains auteurs [49, 50] à émettre une hypothèse rendant compte de ce caractère de pseudo insaturation du cycle.

JULG [50] suggère une structure schématisée par la figure 13, dans laquelle les liaisons $C-C$ seraient assurées par recouvrement latéral de trois orbitales p pures et de trois orbitales σ ($s-p$) dirigées vers le centre du cycle, comme l'indique la figure 13.

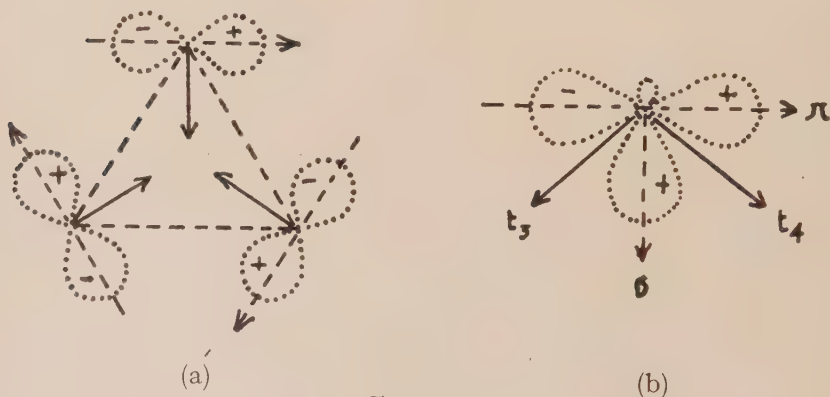


FIG. 13

Les orbitales ci-dessus qui assurent la liaison sont obtenues par combinaison linéaire de deux des quatre orbitales hybrides sp^3 comme l'indique le schéma b de la figure 13. Cette transformation correspond au remplacement de deux orbitales t_3 et t_4 , sp^3 , par les

deux orbitales π et σ ($s-p$) dont les axes sont les bissectrices des axes des orbitales t_1 et t_2 . Cette théorie prévoit que 2 électrons occupent l'orbitale du centre, les autres quatre occupant partiellement l'orbitale latérale. Cette répartition résulte du calcul des niveaux d'énergie moléculaire.

Il est important de noter que dans cette hypothèse les liaisons C—H correspondent à une hybridation sp^2 , et ne permettent pas d'expliquer la valeur de 161 cps pour ($J_{C^{13}-H}$).

Willer [4], suggère une structure dans laquelle les atomes de carbone sont identiques à 3 carbones éthyléniques (hybridation sp^2), les liaisons C—C étant formées par recouvrement latéral dans le plan de trois orbitales p et de trois orbitales sp^2 dirigées vers le centre du cycle (figure 14) :

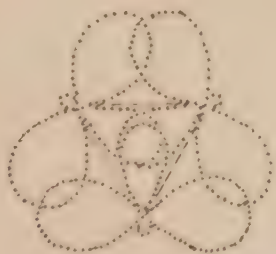


FIG. 14

Dans ce cas, la répartition électronique est identique à la précédente. La différence fondamentale avec l'hypothèse de Jurek provient de ce que les liaisons C—H correspondent à des orbitales sp^2 .

En réalité d'autres arguments plaident en faveur d'une hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . Cette hypothèse est très séduisante. Elle a sur la première l'avantage de rendre compte de la valeur assez particulière de $J_{C^{13}-H}$. Les deux permettent d'expliquer non seulement les différences entre les glissements chimiques des protons cyclopropaniques et vinyliques, mais encore celles qui existent entre les premiers et ceux de tout autre carbone saturé. En effet ces structures permettent d'envisager une délocalisation relativement facile des électrons. Sous l'action d'un champ magnétique, ceux-ci peuvent engendrer un champ magnétique secondaire, phénomène analogue à celui qui a lieu dans les dérivés éthyléniques, acétyléniques, aromatiques. Mais contrairement à ces derniers, les protons cyclopropaniques se trouvant au-dessus du plan de circulation des électrons subissent de ce fait un « blindage » supplémentaire qui explique les différences signalées plus haut.

D'autre part, les structures proposées par JULG et WALSCH permettent la conjugaison. De nombreux auteurs avaient rendu compte de cette possibilité sur la base de mesures physico-chimiques, mais sans apporter d'arguments solides sur la façon dont cette conjugaison pouvait se faire. D'après les hypothèses proposées ci-dessus, on peut voir que les orbitales π du cyclopropane sont contenues dans le plan du cycle et dirigées perpendiculairement au plan défini par l'angle H—C—H.

Si nous prenons comme exemple le phényl cyclopropane, le maximum de conjugaison a lieu lorsque le cycle aromatique se trouve dans le plan défini ci-dessus. Dans ces conditions les orbitales π du phényl sont perpendiculaires à ce plan. Cependant, si l'on tient compte du fait que les orbitales π du cycle cyclopropanique sont déformées pour assurer la liaison C—C (liaison que COULSON a désigné sous le terme de « liaison banane »), on voit qu'il n'y a jamais recouvrement maximum car les orbitales ne sont pas absolument parallèles. Cette observation peut expliquer les différences existant entre une double liaison et le cyclopropane lui-même.

Le calcul appliqué au vinylcyclopropane et au butadiène donne les résultats comparables suivants [50] :

a) *Energie de conjugaison.*

Butadiène	0,48	$\left \beta \right $
Vinylcyclopropane	0,42	$\left \beta \right $

L'énergie du système conjugué est plus faible que celle du système de deux blocs indépendants. La différence constitue l'énergie de conjugaison. On en conclut que le pouvoir de conjugaison est le suivant :

double liaison > cyclopropane.

b) *Spectres d'absorption.*

Les énergies mises en jeu dans la première transition électronique N—V, sont données ci-dessous.

Butadiène	1,42	$\left \beta \right $
Vinylcyclopropane	1,54	$\left \beta \right $

Ici encore la double liaison se situe en dessus du cyclopropane, ce dernier étant moins conjuguable que le premier.

β est un paramètre qui est le même dans les deux séries de valeurs que nous donnons. Les résultats ci-dessus montrent que le cyclopropane présente de nombreux points communs avec la double liaison.

Dans le cas du phényl-1 cyclopropane carboxylate d'éthyle ou de méthyle, les résultats RMN (voir deuxième chapitre) nous ont conduit à placer le phényl dans une position telle que le recouvrement des orbitales est très défavorisé. Cependant, dans ce cas particulier la gêne stérique entre le phényl et le groupe ester situé sur le même carbone peut être responsable de cette conformation. De même GRUEN et SHOULDERS [33] admettent, comme nous l'avons vu précédemment, que dans les diphenyl-1,2 cyclopropane cis et trans il peut y avoir libre rotation de ces substituants, Ces résultats sont en contradiction avec l'hypothèse développée ici.

Par contre, les spectres IR du cyano-1 cyclopropane carboxylate de méthyle et du phényl-1 cyano-1 cyclopropane, présentent une bande nitrile de forte intensité, permettant d'envisager une conjugaison analogue à celle qui a lieu dans les nitriles éthyléniques.

D'autre part, les spectres R.M.N. des méthyl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle et carbométhoxy-méthyl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle (planches I et II) présentent une particularité qui semble renforcer l'hypothèse ci-dessus. Les raies de la partie A de ces spectres sont considérablement élargies par rapport aux autres. Nous pensons que cet élargissement est consécutif à un couplage à longue distance entre les protons des CH_3 et CH_2 et les protons A situés en β . D'après ce que nous avons vu dans la deuxième partie de ce travail, ce couplage a lieu entre le CH_3 et les protons du cycle situés en trans. Cette observation qui est un argument supplémentaire en faveur de l'identification que nous avons développée dans les précédents chapitres, est à rapprocher des résultats obtenus dans la série éthylénique, où un couplage à longue distance est surtout observable en trans. Il semble donc qu'à bien des égards, le cycle cyclopropanique se comporte comme un dérivé insaturé. Ce couplage à longue distance sera vérifié par double résonance. Par double irradiation du méthyl nous devons supprimer ce couplage, et par voie de conséquence l'élargissement de la partie A de ce spectre. Ceci constituera une démonstration rigoureuse de ce couplage à longue distance.

Cependant les constantes de couplage que nous avons déterminées ne concordent pas pour autant avec celles que prévoit la théorie de KARPLUS dans le cas des composés insaturés. En effet cette théorie prévoit que dans les composés éthyléniques, la constante de couplage trans est beaucoup plus grande que la cis (respectivement 18,4 et 10,8 cps dans la phényl vinyl cétone, 17,5 et 10,8 cps dans le diméthyl-3,3 butène-1), les deux étant intrinsèquement plus grandes que dans le cas des composés saturés. D'autre part les constantes de couplage J_{gem} ne correspondent pas davantage à celles des composés insaturés,

Il nous paraît plus vraisemblable d'interpréter ces écarts sur la base de la structure particulière de ce cycle telle que nous l'avons rapportée dans ce chapitre. Bien que cette théorie ne rende pas compte des valeurs des constantes de couplage dans les composés étudiés ici, il semble cependant plausible d'envisager une relation analogue. Les résultats mentionnés dans le tableau IX, ainsi que ceux que l'on peut relever dans la littérature, semblent indiquer une interdépendance des constantes de couplage. En effet la somme algébrique des 4 constantes de couplage est relativement constante (tableau XI). On peut constater qu'une augmentation (en valeur absolue de J_{gem}) s'accompagne d'une augmentation concomittante de J_{trans} . De même si l'on examine les données rapportées ici et dans la littérature [21] on peut établir une relation assez grossière entre J_{cis} et J_{trans} (fig. 15) :

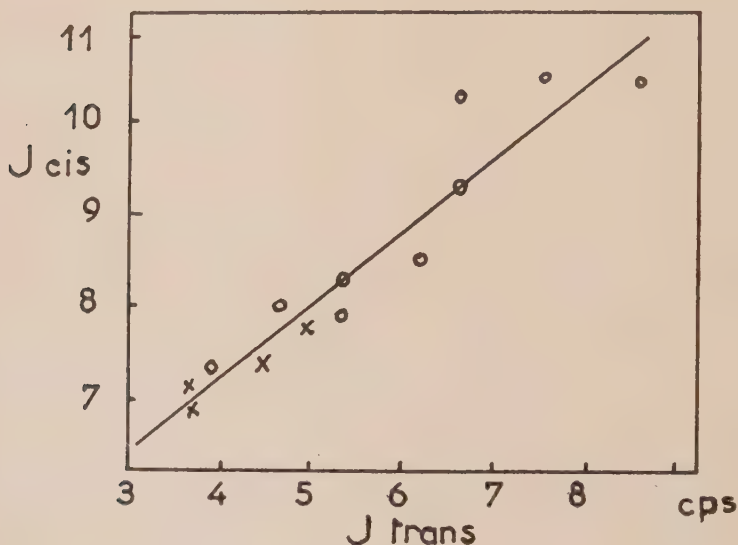


FIG. 15

Cette relation est en faveur d'une interdépendance des constantes de couplage avec les angles de valence. Une augmentation de l'angle $H-C-H$ se traduit par une augmentation de l'angle diédrique $H-C-C-H$. La courbe de la figure 15 traduit grossièrement ce fait.

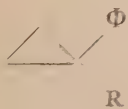
Ces observations tendent à prouver que ce n'est pas tant la théorie de KARPLUS que le cycle lui-même qui est en cause. Les hypothèses de JUGLO et WALSH montrent l'importance que peuvent avoir les substituants à cause de :

- la facilité de transmission des effets électroniques,
- la facilité de déformation du cycle, la structure n'étant pas aussi rigide qu'elle le paraît.

En effet, si nous examinons les résultats du tableau XI, nous constatons qu'il y a une augmentation de J_{gem} lorsque l'électronégativité de R augmente. Ce phénomène peut être relié au premier des deux points que nous signalons ci-dessus.

De plus, comme nous l'avons dit, il est nécessaire de tenir compte des facteurs stériques, qui, dans un cycle aussi petit, peuvent jouer un rôle considérable. Ces déformations pourraient expliquer les valeurs anormales des constantes de couplage, et en particulier celles de J_{gem} .

TABLEAU XI

	R	J_{gem}	J_{tr}	J_{cis}	ΣJ
	CO_2CH_3	— 3,67	6,88	9,80	22,80
	CO_2H	— 3,76	7,04	9,65	22,50
	CONH_2	— 3,60	6,70	9,60	22,30
	CN	— 5,26	7,50	9,80	21,80
	Br	— 5,90	7,0	10,50	21,90

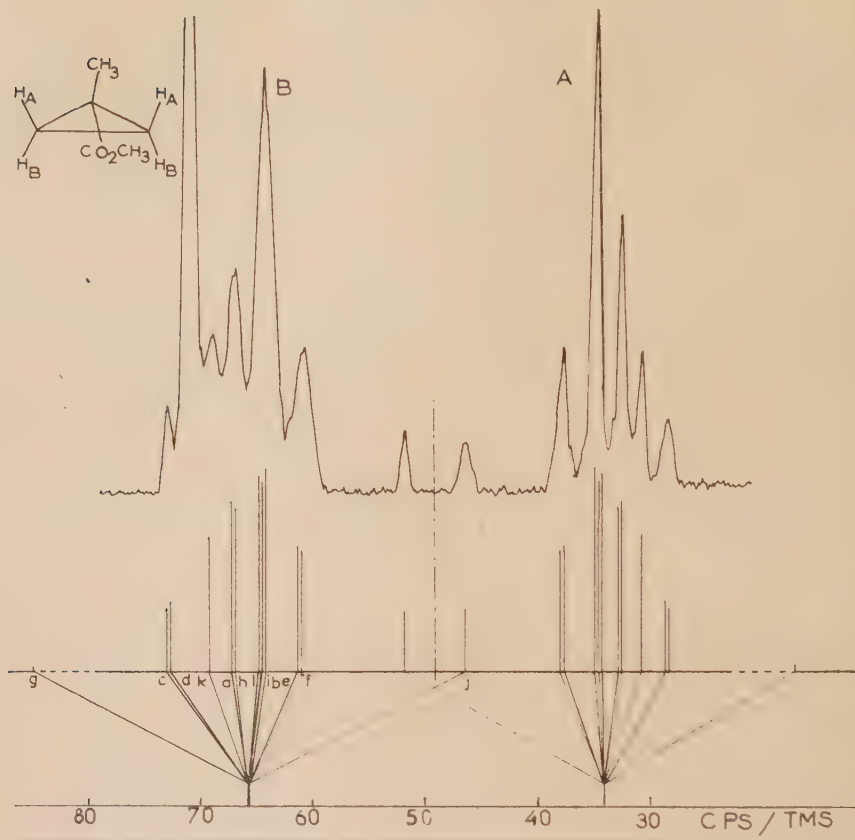
N. B. — Toutes les valeurs indiquées dans ce tableau sont en cps.

$$\Sigma J = J_{cisA} + J_{cisB} + J_{tr} + J_{gem}.$$

Dans l'état actuel des choses, il n'est pas possible d'évaluer l'importance de ces facteurs. Nous pensons continuer ce travail et préciser ces observations en nous appuyant sur un plus grand nombre de résultats.

PLANCHE I

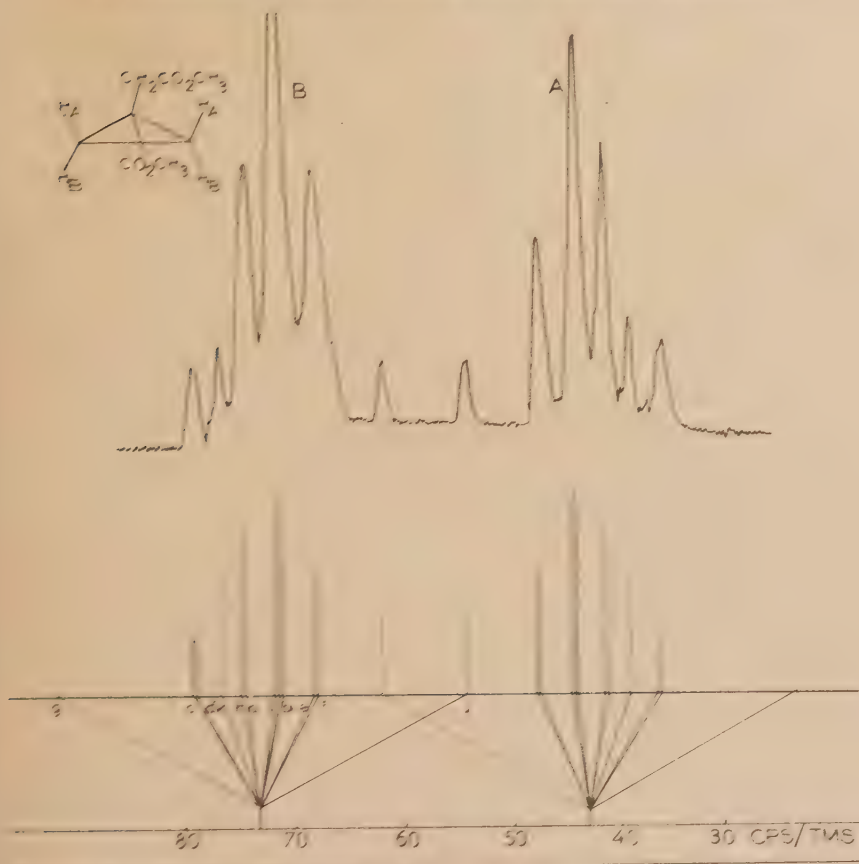
Spectres expérimental (CCl₄) et calculé
du méthyl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.



Raies	Fréquences expérimentales		Fréquence calculées		Intensités ($\Sigma=8$)	
			M=1	M=0,3	Calculées	Expérimentales
g	inobservée		34,84		0,02	
c	21,74	$\pm 0,15$	21,76	21,90	0,34	c+d=0,69
d	21,74		21,76	21,62	0,36	
k	19,21		19,20		0,72	0,90
a	17,40	$\pm 0,10$	17,40		0,91	a+h=1,73
h	17,40		17,22		0,87	
b	14,78		14,50		1,09	b+i+l=3,10
i	14,78	$\pm 0,20$	14,68		1,01	
l	14,78		14,91		1,05	
e	11,58	$\pm 0,15$	11,60	11,74	0,66	e+f=1,20
f	11,58		11,60	11,46	0,64	
j	-2,90		-2,93		0,32	0,28

PLANCHE II

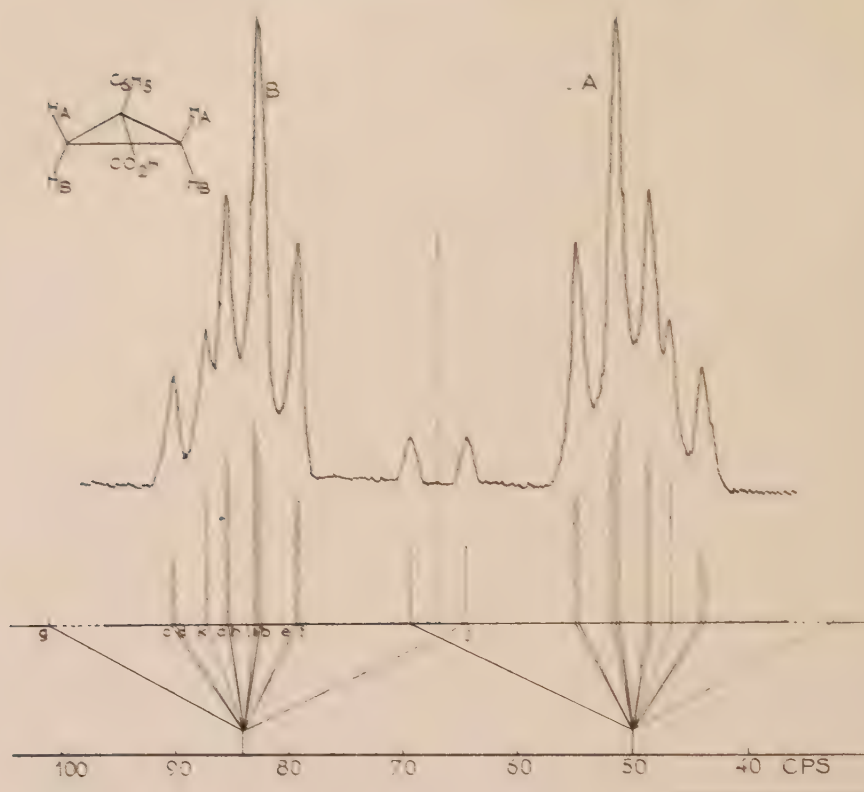
Spectres expérimental (CCl_4) et calculé
du carbométhoxy-méthyl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.



Raies	Fréquences expérimentales	Fréquences calculées		Intensités ($\Sigma = 8$), calculées
		M = 0	M = 0,3	
g	inobservée	34,20		0,02
e	22,07	22,05	22,19	0,31
d	22,07	22,05	21,91	0,33
k	19,05	19,17		0,64
a	16,67	16,47		0,92
h	16,67	16,80		0,83
i	14,02	14,52		1,03
b	14,02	13,92		1,08
f	14,04	13,59		1,04
c	10,42	10,40	10,54	0,69
f	10,42	10,40	10,26	0,67
j	-3,81	-3,90		0,44

PLANCHE III

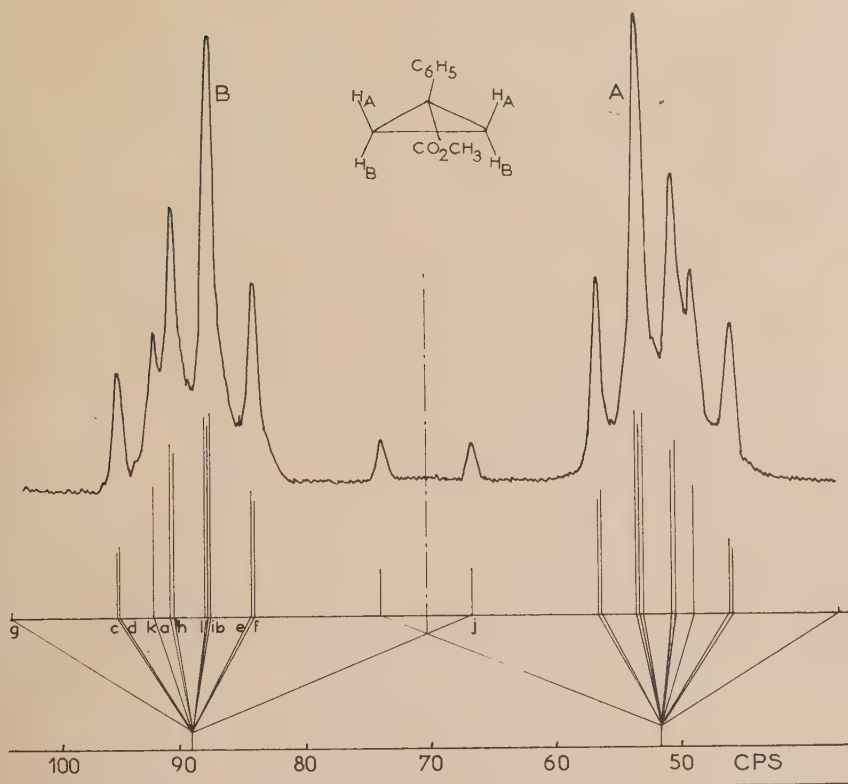
Spectres expérimental (C_6H_5) et calculé
de l'acide phényl-1 cyclopropane carboxylique.



Raies	Fréquences expérimentales		Fréquences calculées		Intensités ($\Sigma = 8$)	
			M=0	M=0,3	Calculées	Expérimentales
g	inobservée		36,34		0,03	
c	23,25	$\pm 0,20$	23,15	23,30	0,34	c+d=0,68
d	23,25		23,15	23,01	0,36	
k	20,36		20,43		0,74	= 0,90
a	18,53	$\pm 0,10$	18,63		0,90	a+h=1,78
h	18,53		18,40		0,86	
l	15,55	$\pm 0,20$	15,79		1,06	l+i+b=2,98
i	15,55		15,58		1,01	
b	15,55		15,35		1,09	
e	12,40	$\pm 0,10$	12,35	12,49	0,66	e+f=1,25
f	12,40		12,35	12,21	0,64	
j	—2,34		—2,36		0,31	—0,34

PLANCHE IV

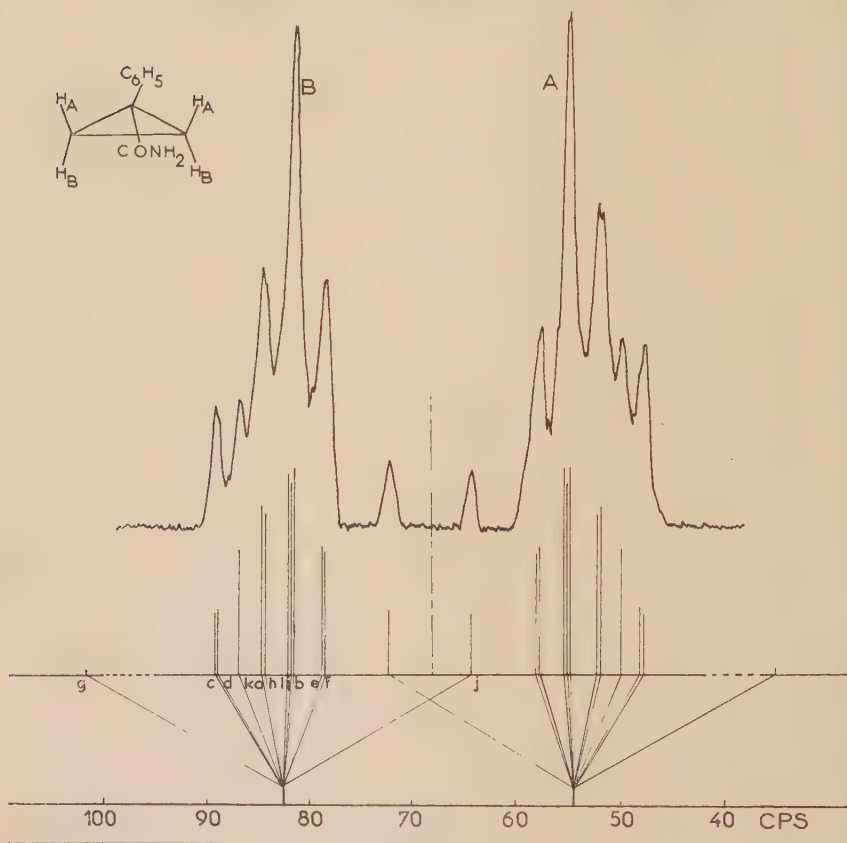
Spectres expérimental (C_6H_6) et calculé
du phényl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.



Raies	Fréquences expérimentales	Fréquences calculées		Intensités ($\Sigma=8$)	
		M=0	M=0,3	Calculées	Expérimentales
g	inobservée	38,70		0,02	
c	24,71	24,74	24,89	0,35	c+d=0,69
d	24,71	24,74	24,60	0,38	
k	21,70	21,84		0,79	=0,80
a	20,21	20,41		0,91	a+h=2,00
h	20,21	20,13		0,87	
l	17,30	17,60		1,05	l+i+b=3,08
i	17,30	17,47		1,00	
b	17,30	17,20		1,08	
e	14,05	14,19	14,33	0,65	e+f=1,23
f	14,05	14,19	14,04	0,62	
j	-1,10α	-1,09		0,25	=0,23

PLANCHE V

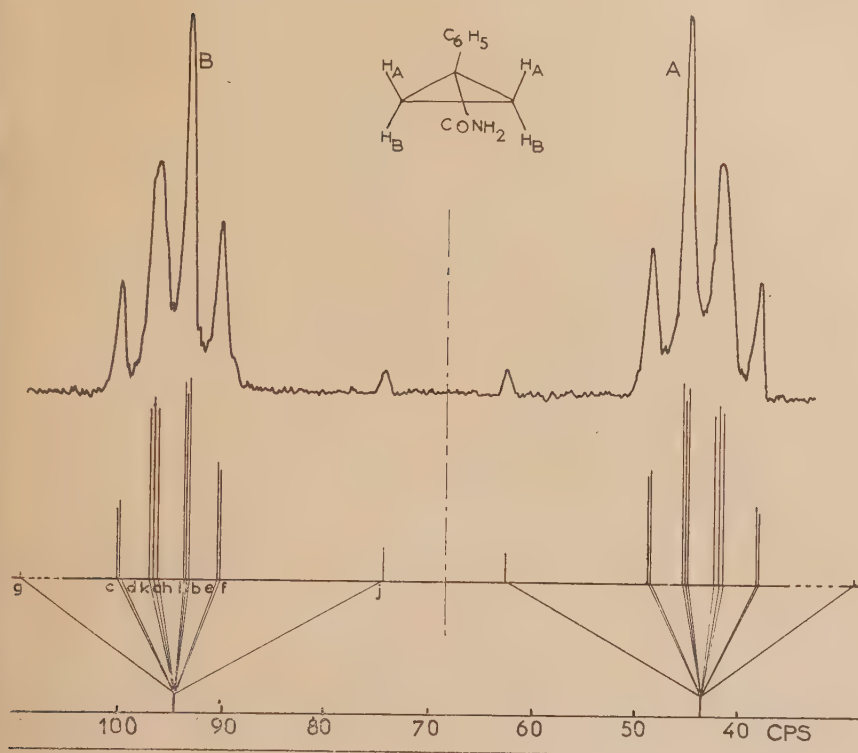
Spectres expérimental (CCl_4) et calculé du phényl-1 carboxamido-1 cyclopropane.



Raies	Fréquences expérimentales		Fréquences calculées		Intensités ($\Sigma=8$) Calculées
			M=0	M=0,3	
g	inobservée		33,54		0,02
c	20,88	$\pm 0,15$	20,84	20,98	0,32
d	20,88		20,84	20,70	0,34
k	18,70	$\pm 0,20$	18,62		0,66
a	16,37		16,40		0,89
h	16,37		16,12		0,85
l	13,40	$\pm 0,20$	13,64		1,07
i	13,40		13,47		1,02
b	13,40		13,20		1,11
e	10,43	$\pm 0,15$	10,39	10,53	0,68
f	10,43		10,39	10,25	0,66
j	-3,97		-3,94		0,38

PLANCHE VI

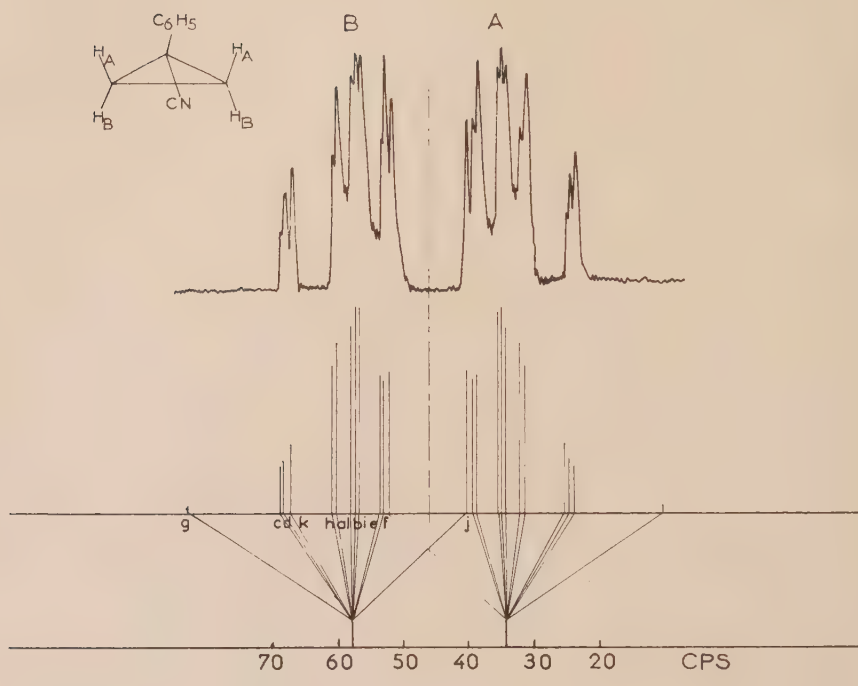
Spectres expérimental (C_6H_8) et calculé du phényl-1 carboxamido-1 cyclopropane.



Raies	Fréquences expérimentales		Fréquences calculées		Intensités ($\Sigma=8$)	
			M=0	M=0,3	Calculées	Expérimentales
g	inobservée		45,68		0,03	
c	31,25	$\pm 0,15$	31,26	31,41	0,39	c+d=0,80
d	31,25		31,26	31,11	0,42	
k	27,40	$\pm 0,5$	27,98		0,89	k+a+h=2,80
a	27,40		27,20		0,94	
h	27,40		26,94		0,89	
l	24,19	$\pm 0,10$	24,40		1,04	l+i+b=3,12
i	24,19		24,35		0,99	
b	24,19		24,09		1,06	
e	20,96	$\pm 0,15$	20,96	21,10	0,61	e+f=1,16
f	20,96		20,96	20,82	0,58	
j	5,63		5,61		0,16	=0,15

PLANCHE VII

Spectres expérimental (C_6H_6) et calculé
du phényl-1, cyano-1 cyclopropane.



Raies	Fréquences expérimentales	Fréquences calculées		Intensités ($\Sigma=8$) Calculées
		M=0	M=1,	
g	inobservée	28,67	28,73	0,02
c	20,10	19,67	20,13	0,23
d	19,27	19,67	19,26	0,29
k	18,18	18,21	18,18	0,36
h	13,67	13,63	13,61	0,78
a	12,94	12,84	12,84	0,90
l	11,40	11,45	11,47	0,99
b	10,71	10,62	10,61	1,09
i	9,77	9,84	9,84	1,07
e	7,38	6,92	7,34	0,71
f	6,43	6,92	6,47	0,77
j	-5,38	-5,22	-5,29	0,76

CONCLUSION

Ce travail constitue l'amorce d'une étude de la série cyclopropanique effectuée par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire. Il comporte un double aspect ; d'une part, identification des composés cyclopropaniques, d'autre part étude structurale de ces composés.

L'utilisation de la R.M.N. en tant que moyen d'identification s'est révélée très fructueuse, et bien supérieure à cet égard à la spectroscopie infrarouge ou ultraviolette. Nous nous sommes efforcés dans les premier et deuxième chapitres de mettre en évidence les éléments utilisables dans ce genre d'étude, à savoir, les glissements chimiques eux-mêmes, leur variation en fonction des substituants et la nature des spectres obtenus. Nous pensons être arrivé à caractériser sans ambiguïté les dérivés cyclopropaniques que nous avons synthétisés.

Nous avons particulièrement insisté sur la nécessité de tenir compte des substituants et nous avons montré qu'il existait une corrélation très étroite entre les glissements chimiques des protons cyclopropaniques et la nature des substituants portés par le cycle.

Cette corrélation résulte, d'une part, du pouvoir attracteur d'électrons de ce substituant (effet de désaturation électronique du proton), d'autre part, de ses propriétés magnétiques (effet à longue distance). Cet effet à longue distance étant fonction de la géométrie de la molécule, il nous a été possible de faire une étude de la « stéréochimie » de ces composés selon le sens que nous avons donné à ce terme antérieurement.

Le deuxième aspect de notre travail concerne l'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire en tant que moyen d'investigation, de déterminations structurales. L'évaluation des influences à longue distance de substituants, tels que COOR, CN, C_6H_5 , nous a permis d'apporter un certain nombre de précisions concernant la position préférentielle des substituants, comme c'est le cas dans les cis et trans diméthyl-1,2 cyclopropane dicarboxylate de méthyle-1,2, dans lesquels nous avons montré qu'il n'y avait pas libre rotation.

Dans le troisième chapitre, nous avons enfin abordé l'étude structurale du cyclopropane par l'intermédiaire des constantes de couplage, selon l'optique de KARPLUS et ses collaborateurs. La détermination de ces constantes nécessitant l'analyse des spectres AB et A_2B_2 , nous avons été amenés à élaborer un Programme utilisable sur une calculatrice électronique I.B.M. 1620. Les résultats que nous avons obtenus montrent que, dans le cas du cyclopropane, il n'y a pas de corrélation simple entre les constantes de couplage et les angles de valence.

L'hypothèse émise dans le but d'interpréter la non-application de la théorie de KARPLUS, est basée sur la structure particulière de ce cycle. En effet, de nombreux résultats (glissements chimiques et couplage à longue distance) plaident en faveur d'une pseudo-insaturation du cyclopropane. Cette structure électronique, que nous avons décrite dans le troisième chapitre de ce travail, a pour principales caractéristiques :

— une rigidité moins grande qu'il n'était admis, et par conséquent une plus grande facilité de déformation du cycle ;

— une plus grande aptitude à transmettre les effets électroniques, liée à son caractère d'insaturation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

COMPOSÉS CYCLOPROPANIQUES-1,1-2,2 TÉTRASUBSTITUÉS

Anhydride diméthyl-maléique ou pyrochynconique.

Ce composé a été préparé selon la méthode décrite par E. OTT [1]. La condensation de l'acétyl-acétate d'éthyle et du bromure de méthyle conduit à l'acétyl-2 propionate d'éthyle, qui par action du cyanure de sodium donne la cyanhydrine correspondante. Le chauffage à 200° du diacide obtenu par hydrolyse simultanée des fonctions nitrile et ester éthylique conduit à l'anhydride. Après distillation, le composé a été purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle plutôt que dans le chloroforme comme l'indique la littérature.

Point de fusion = 94-95°.

Analyse : $C_6H_6O_3 = 126$.

Calc. %	C = 57,10	H = 4,76	O = 38,09
Tr.	57,05	4,76	37,93

R.M.N. Le spectre de ce composé effectué dans le deutéro-chloroforme, présente une seule bande à 7,91 τ caractéristique de groupements méthyls sur une double liaison.

Diméthyl maléate de méthyle.

Ce composé a été obtenu par action du méthanol chlorhydrique sur l'anhydride ci-dessus. 10 g d'anhydride sont mis en suspension dans 60 cc de méthanol anhydre ; le mélange est ensuite saturé d'acide chlorhydrique gazeux sec en refroidissant, l'anhydride ne se dissolvant que très progressivement au cours de l'opération. Le flacon est ensuite fermé hermétiquement et laissé pendant deux ou trois jours à température ambiante. On élimine ensuite l'alcool et l'acide

chlorhydrique en excès en évaporant sous vide au bain-marie. Le produit résiduel, assez visqueux à température ordinaire est un mélange de diméthyl-maléate de méthyle et d'anhydride non transformé. Ce mélange est repris par l'éther de pétrole à froid, qui précipite l'anhydride. Après essorage et recristallisation, nous avons obtenu 1,7 g de ce dernier que nous avons caractérisé par son point de fusion, ses spectres R.M.N. et I.R. La solution contenant le diester est ensuite évaporée et la distillation permet d'obtenir 9 g (85 %) d'un liquide (Eb. = 113°, 15 mm) qui se solidifie par refroidissement mais fond à température ordinaire.

Les caractéristiques physiques montrent qu'il s'agit du diméthyl maléate de méthyle.

Analyse : $C_8H_{12}O_4 = 172$.

Calc. %	C = 55,80	H = 6,97	O = 37,20
Tr.	55,45	6,90	37,00

U.V. : λ_{max} . 212 m μ

R.M.N. Le spectre de ce composé, dans le CCl_4 à une concentration de 45 mg pour 1 cc, présente deux bandes de même intensité à 6,31 τ pour les OCH_3 et à 8,07 τ pour les CH_3 vinyliques.

Acide diméthyl fumarique.

Nous avons opéré selon la méthode de E. Ott [1]. Par chauffage en tube scellé à 180°, en milieu alcalin, l'anhydride est isomérisé en acide diméthyl fumarique. Après séparation de l'anhydride non transformé, le produit obtenu, recristallisé dans l'alcool et séché longuement sur P_2O_5 , présente les caractéristiques suivantes :

Fusion = 238-240°.

Analyse : $C_6H_8O_4 = 144$.

Calc. %	C = 50	H = 5,55	O = 44,44
Tr.	49,93	5,49	44,29

R.M.N. Le spectre de ce composé a été effectué dans la pyridine comme solvant. Il présente une seule bande à 7,47 τ , correspondant aux méthyles vinyliques.

Diméthyl fumarate de méthyle.

Ce dernier est obtenu par action du diazométhane sur l'acide ci-dessus. Le spectre R.M.N. comprend deux bandes à 7,98 τ et 6,29 τ que l'on peut attribuer respectivement aux CH_3 et aux OCH_3 de l'ester.

Diméthyl-4,5 dicarbométhoxy-4,5 cis- Δ_1 pyrazoline.

Ce composé a été préparé pour la première fois par AUWERS et CAUER [2, 3]. 10 g de diméthylmaléate de méthyle sont mis en solution dans 200 cc à 250 cc d'une solution étherée contenant 6 g de diazométhane obtenu à partir de la nitroso-méthyl-urée. Le mélange réactionnel est laissé pendant 20 à 25 jours à l'abri de la lumière. Au bout de ce temps, on évapore sous vide et à froid la solution étherée contenant le diazométhane en excès ; le résidu est lavé à l'eau, extrait à l'éther, séché sur sulfate. Par évaporation de la solution étherée, on obtient un résidu solide dont le point de fusion brut est de 45-49°. La distillation du produit brut permet de séparer deux fractions :

1) 1,5 g de produit liquide (Eb. 78-80°, 1,5 mm) correspondant au diméthyl maléate de méthyle qui n'a pas réagi, caractérisé par son spectre R.M.N. et son analyse.

2) 11 g d'un produit (Eb. 112°, 1,5 mm) qui cristallise en masse dans le ballon récepteur. Par recristallisation de cette deuxième fraction dans un mélange d'éther-éther de pétrole, nous obtenons un produit fondant à 50° (Rdt 75 %), dont les caractéristiques sont les suivantes :

Fusion = 50°.

Eb. = 112° sous 1,5 mm.

Analyse : $C_9H_{14}O_4N_2 = 214$.

Calc. %	C = 50,46	O = 29,90	H = 6,55	N = 13,08
Tr.	50,72	29,82	6,61	12,88

R.M.N. Le spectre de ce produit ne présente pas de bande NH ni de bande d'absorption dans la région des hydrogènes vinyliques. D'autre part, il contient un quartet caractéristique d'un spectre AB. La constante de couplage déduite de ce système est de 17 cps, valeur caractéristique d'un couplage de deux hydrogènes gem. Les glissements chimiques dans le CCl_4 sont les suivants :

$CH_3 = 8,34$ et $8,92 \tau$

$OCH_3 = 6,36$ et $6,39 \tau$.

$CH_2 =$ doublet centré à $5,53 \tau$.
doublet centré à $5,04 \tau$.

I.R. Bande carbonyle à 1735 cm^{-1} .

Chromatographie. Le chromatogramme en phase gazeuse de ce produit présente un seul pic.

Diméthyl-4,5 dicarbométhoxy-4,5 trans- Δ_1 pyrazoline.

Ce produit a été obtenu par action du diazométhane sur l'acide diméthyl fumarique. Le mélange réactionnel est traité selon la technique précédente, et la distillation nous a permis de séparer deux fractions :

- 1) le diméthyl fumarate de méthyle (Eb. 70° , 0,6 mm ; Fus. 41°) ;
- 2) la pyrazoline trans (Eb. 120° , 0,5 mm). Après recristallisation dans un mélange d'éther-éther de pétrole, les caractéristiques sont les suivantes :

Fusion = 31° .

Analyse : $C_9H_{14}O_4N_2 = 214$.

Calc. %	C = 50,46	H = 6,55	N = 13,08
Tr.	50,50	6,61	13,18

R.M.N. Le spectre montre qu'il s'agit d'une Δ_1 pyrazoline, par l'absence de bandes NH et CH vinyliques. La présence d'un quartet est caractéristique d'un spectre AB ; la constante de couplage mesurée est de 17 cps, comme dans le cas de la pyrazoline cis. Les seules différences avec le spectre de cette dernière proviennent des glissements chimiques (dans CCl_4) :

CH_3	= 8,88 et 8,63 τ .
OCH_3	= 6,29 et 6,22 τ .
CH_2	= un doublet centré à 5,73 τ . un doublet centré à 4,97 τ .

I.R. Bande carbonyle à 1735 cm^{-1} .

Chromatographie. Un seul pic dont le temps de rétention est différent de celui de la cis.

Décomposition thermique de la pyrazoline cis.

La pyrolyse a lieu entre 180 et 190° [2, 3]. On opère dans un claisen surmonté d'une ampoule à brome contenant la pyrazoline à l'état fondue ou en solution dans le minimum de solvant. On verse par petite fraction, au fur et à mesure de la décomposition, la pyrazoline sur du verre ou de la pierre ponce pulvérulents. Lorsque le dégagement d'azote a cessé, on porte à reflux pendant une demi-heure environ, le produit de la pyrolyse étant ensuite distillé. Partant de 9,4 g de Δ_1 pyrazoline cis, nous avons obtenu 7,54 g (Rdt = 85-90 %) d'un produit dont le point d'ébullition est de $56-57^\circ$ sous 0,05 mm. Contrairement aux résultats de AUWERS, l'analyse et la chromatographie en phase gazeuse, montrent qu'il s'agit d'un mélange de deux produits dans les proportions 75-25. La chromatographie en phase gazeuse a été effectuée sur un appareil Prolabo. En utilisant une colonne d'Apièzon L sur brique pilée de 4 m, pour

une température de 135°, et un débit d'hydrogène de 8,2 litres/h, les temps de rétention sont de 10,30 minutes pour le produit le moins abondant et de 13 minutes pour l'autre.

Le spectre R.M.N. présente deux bandes OCH_3 , deux bandes CH_3 , un quartet que nous attribuons aux protons du produit cyclopropanique cis, et une bande de faible intensité située aux champs plus faibles que ceux des méthyls qui correspond aux protons cyclopropaniques du dérivé trans.

Séparation des dérivés cyclopropaniques cis et trans I_A et III_A .

A. — Le mélange des esters cyclopropaniques cis et trans, traité par la potasse méthanolique à chaud pendant plusieurs heures, puis acidifié, nous a conduit à un mélange d'acides. Ce mélange a été repris par le chlorure d'acéthyle à froid. Au cours de cette opération l'acide cis est transformé en anhydride correspondant, le trans n'étant pas transformé dans les conditions expérimentales utilisées. Après séparation du CH_3COCl en excès et distillation, l'anhydride est purifié par recristallisation dans un mélange d'éther-éther de pétrole.

Fusion = 55-56°.

Analyse : $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3 = 140$.

Calc. %	C = 60	H = 7,72	O = 34,28
Tr.	59,53	7,77	34,61.

R.M.N. Le spectre de ce produit est caractérisé par l'absence de raies d'absorption dans la région correspondant aux OCH_3 d'un ester, et la présence d'un quartet provenant du couplage des deux protons cyclopropaniques gem. Les glissements chimiques sont les suivants (dans CDCl_3) :

$\text{CH}_3 = 8,52 \tau$.

$\text{CH}_2 = 8,79 \tau$ pour le premier proton (doublet).
8,20 τ pour le second proton (doublet).

B. — Le mélange des esters (3 g) issu de la décomposition thermique de la pyrazoline cis a été traité par l'acide sulfurique 30 % à chaud pendant 3 heures. Après neutralisation nous avons extrait à l'éther 400 mg de produit non saponifié. Nous avons ensuite acidifié et extrait plusieurs fois à l'éther 2,2 g de produit brut. La distillation de ce produit nous a permis de séparer 1,8 g de composé de point d'ébullition 87° (0,3 mm) et qui cristallise en masse par refroidissement. Après recristallisation dans un mélange d'éther-éther de pétrole, le produit fond à 54-56°. L'analyse et le spectre R.M.N. confirment qu'il s'agit bien de l'anhydride cyclopropanique cis II.

Le résidu de distillation est un solide de point de fusion 226-228°, qui a été identifié comme étant le diacide trans.

Acide diméthyl-1,2 cyclopropane dicarboxylique-1,2 cis.

Par action de l'eau à température d'ébullition, l'anhydride ($F=56^{\circ}$) se solubilise et se transforme en acide correspondant cis. Après extraction, séchage, évaporation, nous obtenons un produit solide, soluble dans l'eau, qui a été recristallisé dans un mélange d'éther-éther de pétrole.

Fusion = 113° - 115° .

Analyse : $C_7H_{10}O_4 = 168$.

Calc. %	C = 53,10	H = 6,40	O = 40,5
Tr.	53,21	6,59	39,84

R.M.N. Le spectre est caractéristique d'un produit cis à cause de la présence du quartet. Le système AB est analogue à celui de l'anhydride et n'en diffère que par les positions absolues des bandes et par la valeur de la constante de couplage. D'autre part, le spectre présente une bande à des champs très faibles ($-0,70 \tau$) que nous attribuons aux protons hydroxyliques (solvant pyridine).

Doublet A = centré à $9,19 \tau$.

Doublet B = centré à $7,56 \tau$.

CH_3 = $8,42 \tau$.

Acide diméthyl-1,2 cyclopropane dicarboxylique-1,2 trans.

L'acide trans, non dissous dans le chlorure d'acétyle à froid, a été recristallisé dans un mélange d'éther-éther de pétrole. Après plusieurs recristallisations, le produit possède un point de fusion de 227 - 229° .

Analyse : $C_7H_{10}O_4 = 168$.

Calc. %	C = 53,10	H = 6,40
Tr.	52,99	6,21

R.M.N. Le spectre est très caractéristique, les substitutions étant identiques de part et d'autre du plan du cycle, les deux protons sont également influencés et donnent une seule raie d'absorption à $8,21 \tau$ dans la pyridine.

Les deux méthyls absorbent à $8,18 \tau$.

Diméthyl-1,2 cyclopropane dicarboxylate de méthyle-1,2 cis.

Ce composé a été obtenu par action du diazométhane en solution étherée sur l'acide cis ($F=113$ - 115°).

Un échantillon analytique a pu être obtenu par chromatographie du mélange issu de la décomposition de la pyrazoline cis.

Eb. = 113° (200 mm).

Analyse : $C_9H_{14}O_4 = 186$.

Calc. %	C = 58	H = 7,60	O = 34,40
Tr.	58,14	7,55	34,57

Le spectre R.M.N. présente le quartet correspondant aux protons cycliques, une bande méthyl et une bande de même intensité dans la région des OCH_3 . Les glissements chimiques sont identiques à ceux que l'on a mesuré dans le spectre du mélange des esters cis et trans.

CH_2 = doublet A centré à 9,37 τ .
doublet B centré à 8,10 τ ,

OCH_3 = 6,40 τ .

CH_3 = 8,67 τ .

Diméthyl-1,2 cyclopropane dicarboxylate de méthyle-1,2 trans.

Ce composé a été obtenu par action du diazométhane sur le diacide correspondant ($F=227-229^0$) ainsi que par chromatographie en phase gazeuse du mélange d'esters provenant de la décomposition de la pyrazoline.

Eb. = 102^0 (20 mm).

Analyse : $C_9H_{14}O_4 = 186$.

Calc. %	C = 58	H = 7,60
Tr.	57,83	7,67

La séparation a été effectuée sur un appareil Prolabo équipé pour la chromatographie préparative. Nous avons utilisé une colonne d'Apièzon L. A la température de 135^0 et pour un débit d'hydrogène de 8 l/heure, le temps de rétention de ce composé est de 10,5 minutes.

Le spectre R.M.N. est conforme à celui de l'acide correspondant les deux protons cycliques sont identiques et donnent une seule raie d'absorption. Les glissements chimiques des différents groupements sont donnés ci-dessous (dans le CCl_4) :

CH_3 = 8,70 τ .

OCH_3 = 6,29 τ .

CH_2 = 8,58 τ .

Décomposition de la pyrazoline trans.

Cette opération est identique à celle que nous avons décrite dans le cas de la cis. Le produit résultant est aussi un mélange de dérivé cyclopropanique trans (75 %) et de cis (25 %). La séparation de ces deux isomères a été effectuée comme précédemment, les produits obtenus sont identiques à ceux que l'on sépare à partir de la pyrazoline cis.

COMPOSÉS CYCLOPROPANQUES GEM-DISUBSTITUÉS

Cyano-1 cyclopropane carboxylate d'éthyle.

Ce dernier a été synthétisé selon la méthode décrite par PERKIN [4]. Le cyanacétate d'éthyle est condensé avec le dibromoéthane en présence d'éthylate de sodium comme agent cyclisant. Le produit résultant est fractionné par entraînement à la vapeur, puis distillé. Malgré plusieurs distillations successives, le produit obtenu est en réalité un mélange comme le montrent la chromatographie en phase gazeuse et le spectre R.M.N. Ce dernier nous a permis d'identifier l'un des deux constituants comme étant du cyanacétate d'éthyle (30 %) ; les autres 70 % étant du cyano-cyclopropane carboxylate d'éthyle.

Séparation du mélange.

Elle a été effectuée par chromatographie sur colonne d'alumine d'activité 4, en utilisant 50 g d'alumine pour 1 g de produit. Après un essai préalable destiné à déterminer les conditions de séparation optima, nous avons chromatographié 11 g de mélange pour lesquels nous obtenons la séparation suivante :

Ether de pétrole	0	g	
Ether de pétrole 90 - benzène 10	0,920	g	Fraction 1
Ether de pétrole 80 - benzène 20	6,030	g	Fraction 2
Ether de pétrole 70 - benzène 30	0	g	
	6,950		

La chromatographie des fractions 1 et 2 effectuée sur silica-gel, en utilisant comme solvant un mélange de 50 cc de benzène, 50 cc d'éther de pétrole, et 20 cc d'acétate d'éthyle, montre que les deux fractions sont identiques. Le cyanacétate d'éthyle a été éliminé.

Le spectre R.M.N. est caractérisé par l'absence de la bande d'absorption du CH_2 du cyanacétate d'éthyle ($6,61 \tau$) par la présence d'un groupement éthyl et d'une bande d'intensité relative 4 correspondant aux protons cyclopropaniques. Les glissements chimiques des divers protons sont les suivants (solvant CCl_4) :

H cycliques	= $8,41 \tau$
$-\text{CH}_3$ triplet centré à	= $8,63 \tau$
OCH_2 quartet centré à	= $5,77 \tau$

Le spectre infrarouge présente une bande nitrile de forte intensité à 2250 cm^{-1} .

La séparation des deux constituants du mélange a pu être effectuée également par chromatographie en phase gazeuse, sur colonne d'apiézon L, à 120° , sous un débit d'hydrogène de $6,7 \text{ l/heure}$. L'échantillon ainsi obtenu s'est révélé identique à celui que nous obtenons par chromatographie sur colonne.

Acide cyano-1 cyclopropane carboxylique.

L'action de la potasse méthanolique à froid, sur l'ester ci-dessus, conduit au bout de 4 à 5 heures, à l'acide, que l'on extrait plusieurs fois à l'éther, après acidification avec le minimum d'acide acétique 10 %. Après séchage prolongé, l'acide est recristallisé dans un mélange d'éther-éther de pétrole.

Fusion : $145-147^\circ$.

Analyse : $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{III}$.

Calc. %	C = 54,05	H = 4,50	O = 28,82
Tr.	53,89	, 4,57	28,89.

Le spectre R.M.N. de ce composé, effectué dans l'eau lourde, est analogue à celui de l'ester correspondant. Les 4 protons cycliques donnent une seule bande d'absorption. Dans la pyridine utilisée comme solvant, le signal d'absorption de ces mêmes protons est plus complexe, du type A_2B_2 , auquel on doit s'attendre du fait de la dissymétrie des substitutions. Les glissements chimiques des protons A et B sont très voisins.

Cyano-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.

Ce dernier est obtenu par action du diazométhane en solution étherée sur l'acide ($\text{F.} = 145-147^\circ$). L'ester est un liquide incolore dont les caractéristiques sont les suivantes :

Analyse : $C_6H_7O_2N = 125$.

Calc. %	C = 57,60	H = 5,60	N = 11,20
Tr.	57,54	5,56	11,21

R.M.N. Dans le CCl_4 , les protons cyclopropaniques donnent une seule bande d'absorption à 8,38 τ . Pour OCH_3 , la bande est à 6,18 τ . Dans le benzène ces mêmes protons donnent un spectre du type A_2B_2 très caractéristique, centré sur une valeur de 9,03 τ . L'écart entre les deux groupes de raies est de 0,14 ppm.

Acide carboxamido-1 cyclopropane carboxylique.

Ce dernier a été préparé selon une technique utilisée par DEMYANOV et FEOFILAKTOV [5]. 800 mg d'acide cyané ($F. = 145-147^\circ$) sont mis en solution dans 15 cc de soude 10 %. On ajoute un excès d'eau oxygénée à 120 volumes et on agite le tout pendant 1 à 2 jours. A la fin de cette opération nous avons obtenu 500 mg de produit cristallisé qui sont repris par le minimum d'éther pour éliminer l'acide n'ayant pas réagi et recristallisés dans le méthanol.

Après deux recristallisations le produit fond à 189°.

Analyse : $C_5H_7O_3N = 129$.

Calc. %	N = 10,85
Tr.	11,00

Dans la pyridine comme solvant, le spectre présente un système A_2B_2 mal résolu, centré à 8,18 τ , correspondant aux 4 protons cyclopropaniques.

Carboxamido-1 cyclopropane carboxylate d'éthyle.

Ce composé a été préparé à partir du cyano-cyclopropane carboxylate d'éthyle selon la technique décrite par ALLEN et BOYER [6]. Par action de l'acide sulfurique pur et à froid, la fonction nitrile est hydrolysée en amide, la fonction ester n'étant pas attaquée. Il n'y a pas rupture du cycle. Le produit obtenu après extraction et lavage de la solution éthérée au carbonate de sodium, a été recristallisé dans le méthanol.

Fusion = 125°.

Analyse : $C_7H_{11}O_3N = 157$.

Calc. %	C = 53,56	H = 7,0	N = 8,91
Tr.	53,63	7,28	8,97

Carboxamido-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.

100 mg d'acide-amide ($F.=189^{\circ}$) sont traités par le diazométhane en solution étherée. Au bout de deux jours, le produit réactionnel est traité comme précédemment et on obtient un produit solide, qui après recrystallisation dans le méthanol possède les caractéristiques suivantes :

Fusion = $156-157^{\circ}$.

Analyse : $C_9H_9O_3N = 143$.

Calc. %	C = 50,35	H = 6,30	O = 9,78
Tr.	50,36	6,40	9,60

Le spectre R.M.N. de ce composé, effectué dans le deutéro-chloroforme comporte une bande à $6,32 \tau$ correspondant aux protons OCH_3 , et un spectre complexe du type A_2B_2 mal résolu, centré sur $8,36 \tau$ correspondant aux protons cycliques.

Phényl-1 cyano-1 cyclopropane.

Ce composé a été synthétisé par condensation du phényl acétonitrile et du dibromoéthane, en présence d'amidure de sodium en milieu étheré. Le rendement de la réaction en produit cyclisé est de 40 %. Après distillation, le produit réactionnel est un mélange de phényl-acétonitrile (30 %) et de dérivé cyclopropanique (70 %). En distillant très soigneusement ce mélange au Podbielnack, on isole une fraction ($Eb.=85^{\circ}$ sous 0,3 mm) dont la chromatographie en phase gazeuse montre qu'il s'agit d'un mélange ne contenant plus que 5 % de phényl-acétonitrile. Par cette technique nous avons pu obtenir un échantillon analytique très pur.

Analyse : $C_{10}H_9N = 143$.

Calc. %	C = 83,91	H = 6,29	O = 9,79
Tr.	83,62	6,18	9,62

Le spectre infrarouge présente à 2247 cm^{-1} , une bande nitrile de forte intensité, comparativement à celle du phényl-acétonitrile lui-même. Le spectre R.M.N. de cette fraction est caractérisé par une bande phényl à $2,68 \tau$ et un dédoublement du type A_2B_2 . L'analyse de ce spectre a été discutée en détail dans le texte.

Phényl-1 carboxamido-1 cyclopropane.

L'amide a été préparé selon la technique déjà utilisée. Après destruction de l'eau oxygénée en excès par le Pd/C , nous avons extrait l'amide que nous avons ensuite recrystallisé dans un mélange eau-alcool. Après séchage au pistolet, le point de fusion est de $97-98^{\circ}$,

Analyse : $C_{10}H_{11}ON = 161$.

Calc. %	C = 74,53	H = 6,83	O = 8,70
Tr.	74,02	6,89	9,02

Le spectre R.M.N. de ce composé a fait l'objet d'une étude détaillée dans la partie théorique de cet exposé.

Acide phényl-1 cyclopropane carboxylique.

Ce dernier a été obtenu par hydrolyse de l'amide correspondant. Recristallisé dans l'éther-éther de pétrole, ce composé possède un point de fusion de $82-83^{\circ}$.

Analyse : $C_{10}H_{10}O_2 = 162$.

Calc. %	C = 74,07	H = 6,17	O = 19,76
Tr.	74,38	6,14	19,00

Phényl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.

Est obtenu à partir de l'acide (F. $82-83^{\circ}$) par action du diazométhane en solution étherée.

Analyse : $C_{11}H_{12}O_2 = 176$.

Calc. %	C = 75	H = 6,81	O = 18,18
Tr.	74,63	6,86	18,51

Méthyl-1 cyclopropane carboxylate de méthyle.

Synthétisé selon la méthode de SIEGEL, BERSTROM [8]. L'action du diazométhane sur le méthacrylate de méthyle conduit à la méthyl-3,3 carbométhoxy- Δ_1 pyrazoline, qui par décomposition thermique, donne un mélange de méthyl-1 carbométhoxy-cyclopropane et de tiglate de méthyle. La chromatographie montre que le produit résultant est effectivement un mélange de plusieurs produits. La spectrographie IR, UV, R.M.N., permet de déceler la présence d'un composé éthylénique. Le produit a été purifié par distillation au Podbielniak, en contrôlant par I.R. et U.V. la disparition de la bande éthylénique. Nous avons séparé ainsi une fraction dont les caractéristiques sont les suivantes :

Eb. = $183-185^{\circ}$ (760 mm).

Analyse : $C_6H_{10}O_2 = 114$.

Calc. %	C = 63,15	H = 8,77	O = 28,07
Tr.	63,28	8,68	28,27.

Le spectre de ce composé qui a été discuté antérieurement, est représenté sur la planche I.

Acide méthyl-1 cyclopropane carboxylique.

800 mg d'ester ont été saponifiés par la potasse. Après acidification et extraction, on distille 500 mg d'un produit liquide (Eb. = 90-92° sous 20 mm). Par refroidissement le produit cristallise et fond à 34-35° (littérature 28-31°).

Analyse : $C_5H_8O_2 = 100$.

Calc. %	C = 60	H = 8	O = 32
Tr.	59,72	7,89	31,96

Le spectre R.M.N. présente une bande aux champs très faibles correspondant au proton hydroxylique et un ensemble de bandes de nature A_2B_2 correspondant aux 4 protons cyclopropaniques, analogue à celui de l'ester.

Cyclopropane dicarboxylate d'éthyle-1,1.

Ce composé a été préparé par condensation du malonate d'éthyle et du dibromo-éthane dans le benzène en utilisant comme agent de cyclisation l'éthylate de sodium à l'état solide.

Première étape.

20 g de sodium sont atomisés dans 300 à 400 cc de toluène anhydre. Lorsque le sodium est pulvérulent, on remplace le toluène par du benzène, en opérant par aspiration de façon à ne pas être en contact avec l'atmosphère. On ajoute ensuite en trois heures à reflux et en agitant, une demi-mole de malonate d'éthyle. Lorsque l'opération est terminée, on agite le mélange pendant 12 heures.

Deuxième étape.

A ce stade, on ajoute le malonate d'éthyle sodé en suspension dans le benzène sur une demi-mole de dibromo-éthane contenue dans un autre ballon à trois tubulures ; cette opération est effectuée par aspiration du premier ballon dans l'autre, à reflux, en agitant et dure 10 heures. On laisse refluer toute la nuit, en agitant.

Troisième étape.

On ajoute ensuite, toujours en agitant et à reflux une demi-mole d'éthylate de sodium solide en trois ou quatre fractions, le mélange étant ensuite laissé à reflux et sous agitation toute la nuit.

La solution est ensuite lavée à l'eau et à l'acide chlorhydrique 10 % jusqu'à neutralité. La phase organique est décantée, séchée sur carbonate de sodium et évaporée. On recueille de cette façon 100 g de produit brut. La distillation nous a permis de séparer plusieurs fractions de point d'ébullition variant entre 62° et 66° sous 1 mm.

La chromatographie en phase gazeuse de ces différentes fractions montre qu'il s'agit d'un mélange de deux produits dont les concentrations relatives varient de l'une à l'autre, la plus riche contient 65 % de dérivé cyclopropanique et 35 % de malonate d'éthyle.

Séparation du mélange.

Nous avons pu séparer par chromatographie en phase gazeuse 300 mg de dérivé cyclopropanique très pur.

Analyse : $C_9H_{14}O_4 = 186$.

Calc. %	C = 58,06	H = 7,53
Tr.	58,11	7,63

Le spectre R.M.N. de ce composé effectué dans le CCl_4 met en évidence la présence d'un groupement ester et d'une bande unique d'intensité relative 4 correspondant aux protons cyclopropaniques. Les deux substituants étant identiques, les 4 protons cycliques donnent une seule raie d'absorption. Les glissements chimiques sont les suivants :

H (cycliques) = 8,67 τ .
 CH_3 triplet centré à 8,82 τ .
 OCH_2 quartet centré à 5,89 τ .

La séparation de ce mélange a pu être effectuée par passage aux acides correspondants.

Cyclopropane dicarboxylate de méthyle-1,1.

La saponification du mélange d'ester par la potasse méthanolique à chaud, conduit aux acides correspondants que nous avons extrait avec le minimum d'éther, dans lequel l'acide malonique est très peu soluble. Après évaporation, le produit réactionnel est encore un mélange d'acide beaucoup plus riche en dérivé cyclopropanique. Nous avons estérifié directement ce mélange. Nous avons effectué la séparation au stade des esters par chromatographie en phase gazeuse sur colonne d'apiézon L. L'échantillon analytique ainsi obtenu est pur.

Analyse : $C_7H_{10}O_4 = 158$.

Calc. %	C = 53,79	H = 6,33	O = 40,50
Tr.	53,32	6,63	40,18

Le spectre R.M.N. de ce produit, dans le CCl_4 présente une bande à 6,27 τ correspondant aux deux CH_3 de la fonction ester et une seule bande à 8,65 τ correspondant aux quatre protons cyclopropaniques qui sont identiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. OTT. — *Berichte*, **61**, 2131, 1928.
- [2] K.v. AUWERS et CAUER. — *Ann. Chem.*, **470**, 307, 1292.
- [3] K.v. AUWERS et KONIG. — *Ann. Chem.*, **496**, 27, 252, 1932.
- [4] PERKINS et CARPENTER. — *J. Chem. Soc.*, **75**, 921, 1899.
- [5] N. Ya. DEMYANOF, et V.V. FEOFLAKTOV. — *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, **9**, 340, 360, 1939.
- [6] C.F. ALLEN et BOYER. — *J. Can. Research*, **9**, 159, 1939.
- [7] E.C. KNOWLES, J.B. CLOKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2028, 1932.
- [8] S. SIEGEL et C.G. BERGSTROM. — *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3815, 1950.
- [9] L.M. JACKMAN. — *Applications of N.M.R. in Organic Chemistry*, Pergamon Press.
- [10] J.A. POPPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERSNTEIN. — *High-resolution N.M.R.*, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1959.
- [11] K.B. WIBERG et B.J. NIST. — *J. Am Chem. Soc.*, **83**, 1226, 1961.
- [12] VAN AUKEN et RINEHARDT. — *Thèse microfilm*.
- [13] A.A. BOOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1728, 1958.
- [14] J.N. SHOOLERY et M.T. ROGERS. — *J. Am Chem. Soc.*, **80**, 5121, 1958.
- [15a] B.P. DAILEY et J.N. SHOOLERY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977, 1955.
- [15b] B.P. DAILEY et J.R. CAVANAUGH. — *J. Chem. Phys.*, **34**, 1094, 1961.
- [16] S. CASTELLANO et J.S. WAUGH. — *J. Chem. Phys.*, **34**, 296, 1961.
- [17] C.S. REDDY, C.E. BOOZER et J.H. GOLDSTEIN. — *J. Chem. Phys.*, **34**, 700, 1961.
- [18] C.S. REDDY, J.H. GOLDSTEIN et L. MANDELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1300, 1961.
- [19] C.S. REDDY, J.H. GOLDSTEIN et L. MANDELL. — *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4729, 1961.
- [20] E.B. WHIPPLE, W. STEWART, C.S. REDDY et J.H. GOLDSTEIN. — *J. Chem. Phys.*, **34**, 2136, 1961.
- [21] K.B. WIBERG et B.J. NIST. — *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2788, 1963.
- [22] J.D. GRAHAM et M.T. ROGERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2249, 1962.
- [23a] H.M. HUTTON et T. SCHAEFFER. — *Can. J. Chem.*, **40**, 875, 1962.
- [23b] H.M. HUTTON et T. SCHAEFFER. — *Can. J. Chem.*, **41**, 684, 1963.
- [23c] H.M. HUTTON et T. SCHAEFFER. — *Can. J. Chem.*, **41**, 2429, 1963.

- [23d] H.M. HUTTON et T. SCHAEFFER. — *Can. J. Chem.*, **41**, 1623, 1963.
- [24] N. BHACCA. — *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4976, 1962.
- [25] M.T. ROGERS. — *J. Phys. Chem.*, **63**, 1388, 1959.
- [26] A.D. CROSS et I.T. HARRISON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3223, 1963.
- [27] C.A. COULSON et T.H. GODWIN. — *J. Chem. Soc.*, 2851, 1962.
- [28] J.P. FRIEND et B.P. DAILEY. — *J. Chem. Phys.*, **29**, 577, 1958.
- [29] C.A. COULSON. — *Valences*, Clarendon Press, 1956.
- [30] L. PAULING. — *The Nature of Chemical bond*, p. 139.
- [30b] Interatomic Distancies. — Special Publication N° 11. *Chem. Society*, London, 1958.
- [31] KAZUO ITO. — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3502, 1958.
- [32] D.Y. CURTIN, H. GRUEN, Y.C. HENDRICKSON et H.E. KNIPMEYER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4838, 1961.
- [33] D.Y. CURTIN, H. GRUEN et B.A. SHOULDERS. — *Chem. Ind.*, 1205, 1958.
- [34] M. KARPLUS et D.H. ANDERSON. — *J. Chem. Phys.*, **30**, 6, 1959.
- [35] M. KARPLUS et D.H. ANDERSON. — *J. Chem. Phys.*, **30**, 11, 1959.
- [36] H.S. GUTOWSKY, M. KARPLUS et D.M. GRANT. — *J. Chem. Phys.*, **31**, 1278, 1959.
- [37] J. GRAHAM et M.T. ROGERS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2249, 1962.
- [38] DE BOER et J. SMIDT. — *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 1235, 1960.
- [39] D.J. PATEL, M.E.H. HOWDEN, J.D. ROBERTS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3218, 1963.
- [40] H.M. Mc CONNEL, A.D. Mc LEAN et C.A. REILLY. — *J. Chem. Phys.*, **23**, 1152, 1955.
- [40b] J.A. POPPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERSTEIN. — *Can. J. Chem.*, **35**, 1060, 1957.
- [40c] R.E. RICHARDS et T. SHAEFER. — *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1280, 1958.
- [40d] P.L. CORIO. — *Chem. Rev.*, **60**, 363, 1960.
- [40e] K.B. WIBERG et B.J. NIST. — *Interpretation of N.M.R. Spectra*, W.A. BENJAMIN, Inc. New-York, 1962.
- [40f] J. MARTIN et B.P. DAILEY. — *J. Chem. Phys.*, **37**, 2594, 1962.
- [40g] D.M. GRANT, R.C. HIRST et J.H. GUTOWSKY. — *J. Chem. Phys.*, **38**, 470, 1963.
- [41] B. DISCHLER et W. MAIER. — *Z. Naturforschung*, **16a**, 318-319, 1961.
- [41b] B. DISCHLER et G. ENGLERT. — *Z. Naturforschung*, **16a**, 1180, 1961.
- [42] CONROY. — *Advan. Org. Chem.*, **2**, 265, 1960.
- [43] O. HASSELL et J.H. VIERVOLL. — *Acta Chem. Scand.*, **1**, 149, 1947.
- [44] H. WEITKAMP, U. HASSERODT et F. KORTE. — *Chem. Berichte*, **95**, 2280, 1962.
- [45] R. LYNDEN-BELL et N. SHEPPARD. — *Proc. Roy. Soc., London, A*, 269, 385, 1962.
- [46] N. MULLER et D.E. PRITCHARD. — *J. Chem. Phys.*, **31**, 768, 1959.
- [47] E.B. WHIPPLE, J.H. GOLDSTEIN et W.E. STEWARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4761, 1959.
- [48] D.H. WILLIAN et N.S. BHACCA. — *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2861, 1963.
- [49] A.D. WALSH. — *Trans. Far. Soc.*, **45**, 179, 1949.
- [50] A. JULG. — Tiré à part des *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*.
- [51] R.E. GLICK et BOTHNER-BY. — *J. Chem. Phys.*, **25**, 362, 1956.

APPENDICE

CALCUL DES SPECTRES A_2B_2 : FRÉQUENCES

But

Connaissant toutes ou certaines des fréquences d'un spectre de résonance magnétique nucléaire (certaines des fréquences théoriques ne pouvant être observées à cause de leur faible intensité), le Programme se propose de déterminer la valeur des paramètres K , L , M et $\nu_0\delta$ correspondant à ce spectre, à partir desquels les constantes de couplage seront facilement déduites.

Idée directrice

Il s'est avéré pratiquement impossible de remonter des fréquences aux paramètres, pour plusieurs raisons : d'abord parce que toutes les fréquences ne sont pas connues, et ensuite parce qu'il est difficile d'identifier telle ou telle fréquence, de leur attribuer une lettre selon le tableau VIII. Par contre il est relativement facile de calculer les 12 fréquences correspondant à la moitié du spectre, à partir des paramètres définis plus haut. En conséquence il sera possible de calculer les spectres découlant de toutes les combinaisons possibles des 5 paramètres et de ne retenir que ceux qui concordent avec le spectre expérimental, compte tenu de la précision des mesures.

Cette méthode, qui serait impraticable par des méthodes usuelles, parce que bien trop longue, devient parfaitement réalisable avec un ordinateur tel que l'I.B.M. 1620.

Les formules utilisées ont été présentées dans la troisième partie de ce travail.

Relations entre les variations des paramètres et des fréquences.

Conséquences pratiques.

1) Variations de K .

Elles n'influent pas sur les 6 premières fréquences. Elles influent par contre sur les 6 dernières, tout particulièrement sur g et j . De plus, il est difficile de délimiter de façon précise le domaine de ces variations, aucune relation simple ne reliant K aux fréquences expérimentales.

2) Variations de L .

Influence assez faible, tout particulièrement sur g et j . Limitées par les largeurs des bandes expérimentales cd et ef .

3) Variations de N et $\nu_0\delta$.

Compte tenu des relations $N=a-b$ et $\nu_0\delta=2\sqrt{ab}$, leurs variations sont en partie liées ; de plus elles sont limitées par les largeurs des bandes expérimentales contenant a et b . Leur influence est grande, surtout celles de $\nu_0\delta$.

Conséquences.

— Dans un premier temps, il sera nécessaire de chercher à fixer les limites au domaine de variations de K .

— Pour effectuer les variations de N et $\nu_0\delta$ qui doivent être simultanées, il sera plus simple de faire varier a et b et d'en déduire N et $\nu_0\delta$.

— Les variations de L n'influant pratiquement pas sur g et j , nous avons choisi de nous limiter aux variations de K , N , et $\nu_0\delta$ jusqu'à l'accord pour g et j , et de ne faire varier L que dans ce cas.

— La nécessité où on peut se trouver de rechercher les limites de variations de K , nous oblige à envisager la possibilité de faire varier K seul, en fixant arbitrairement L , N , et $\nu_0\delta$ à une valeur moyenne.

Diverses possibilités du Programme.

Deux grandes possibilités :

A) Calcul des spectres à partir des paramètres sans variations de ces paramètres. Il est alors possible de faire varier soi-même les paramètres dans le sens et de la quantité que l'on désire. Dans cette classe deux possibilités quant au choix des éléments de départ.

- 1) On fixe au départ les quatre paramètres K , L , N et $\nu_0\delta$
- 2) On donne au départ K et L , plus les fréquences a et b , la machine calcule alors N et $\nu_0\delta$.

Pour cette classe, la machine imprime les spectres calculés et demande à la suite les données pour le spectre suivant.

B) Calcul des spectres avec variation des éléments. Dans ce cas les données sont les suivantes :

- K : limite inférieure, limite supérieure, pas.
 - L : valeur moyenne, limite supérieure, pas.
 - N : pas.
 - Fréquences expérimentales. Chaque fréquence est indiquée par les bornes inférieures et supérieures.
- La machine calcule N et $\nu_0\delta$.

Entrées. Sorties.

Les entrées se font toutes par cartes. Les nombres doivent être écrits en flottant à 10 positions. Le tracé des cartes est donné en annexe. Les flags, sauf ceux des signes, sont inutiles.

Entrées des classes d'utilisation A. Une carte. Pour A_1 on peut laisser vierge la zone correspondant à a et b . Pour A_2 , on peut laisser vierge la zone correspondant à N et $\nu_0\delta$.

Entrées des classes d'utilisation B. 4 cartes.

— CARTES DES PARAMÈTRES. A noter :

1) L'écart maximum. C'est la distance minimum entre une fréquence calculée et la fréquence expérimentale la plus proche pour pouvoir supposer que cette fréquence calculée appartient à une bande inobservée.

2) La précision de concordance. Elle indique quelle est la valeur maximum admissible de la somme des écarts pour que le spectre soit considéré comme correct.

— CARTES DES FRÉQUENCES. Trois cartes avec 4 fréquences par cartes. La borne inférieure de la bande de chaque fréquence doit être indiquée avant la borne supérieure, étant bien précisé que supérieur et inférieur doivent être pris au sens algébrique du terme.

La première carte doit porter dans l'ordre les fréquences a , b , c , d . La troisième e , f , puis deux autres et les dernières sont sur la troisième carte. Pour les six dernières, l'ordre importe peu. Les fréquences inobservées doivent être remplacées par des fréquences arbitraires qui soient nettement hors des limites, donc très grandes en valeur absolue.

Sorties. Elles se font à la machine à écrire, et sont de quatre sortes :

1) Messages de début de programme : ils donnent les instructions pour le positionnement des clés.

2) Spectres de combinaisons A et variations de K, N et valeurs des 4 paramètres, puis valeur des 12 fréquences.

3) Début des variations de L : une ligne avec les valeurs de K, N, et $v_0\delta$.

4) Spectres des variations de L : valeurs des 12 fréquences puis « correct » si ce spectre est dans les limites.

Les sorties se font en flottant à 10 positions.

Réalisation pratique.

Ce calcul nécessite la résolution d'une matrice de rang 4. Pour cela il a été fait usage du Programme IBM 5-0-004 qui utilise la méthode de JACOBI par rotations planes sur la matrice d'origine. Mais ce programme a été modifié pour pouvoir être incorporé dans celui-ci.

Variation des paramètres.

K — On fixe la valeur minimum et maximum ainsi que le pas. Il part de la minimum et croît régulièrement.

N et $v_0\delta$ — Calculés par les formules $N=a-b$ et $v_0\delta=\sqrt{ab}$. On part des valeurs minima de *a* et *b*. Gardant *a* fixe, on fait croître *b* jusqu'à son maximum. Puis on augmente *a* du pas de *N*, et on reprend les variations de *b*, ainsi de suite jusqu'à ce que *a* ait atteint son maximum. On fait ensuite varier *K* et on recommence.

L — On fixe au départ la valeur moyenne de *L*, son maximum et son pas (le même que celui de *N*). Pendant les variations de *K*, *N* $v_0\delta$, à la recherche de la combinaison satisfaisante pour les fréquences *j* et *g*, *L* garde sa valeur moyenne. Lorsque les valeurs de *j* et *g* concordent, *L* croît régulièrement de son minimum jusqu'à son maximum.

Calcul des écarts entre fréquences expérimentales et calculées.

La recherche des combinaisons des paramètres convenables s'effectue en calculant la somme des écarts entre les fréquences expérimentales, et calculées et en comparant cette somme à son maximum possible que nous avons appelé « précision de concordance ».

CALCUL DES SPECTRES A_2B_2 : INTENSITÉS

But

Ce Programme se propose, connaissant les paramètres dont dépend un spectre, de calculer les fréquences et les intensités des raies qui le composent.

La mise au point de ce Programme est apparue comme un complément indispensable du Programme précédent.

En effet ce dernier permet d'obtenir la combinaison des paramètres qui donne le spectre le plus proche du spectre expérimental, en utilisant l'hypothèse $M \neq 0$. Mais d'une part on ne peut considérer M nul d'une façon précise et d'autre part, on doit calculer les intensités des raies. Il est donc intéressant de pouvoir calculer à nouveau les fréquences et les intensités avec quelques valeurs de M , pour pouvoir trancher. Comme dans notre cas, le nombre de valeurs de M est à essayer, et très faible, nous n'avons pas jugé utile d'introduire une variation de M , d'autant plus que les données tenant dans une seule carte, il suffit de rentrer autant de cartes que de valeurs de M .

Les formules utilisées pour le calcul des intensités ont été données dans le tableau VIII.

Les entrées se font par carte à raison d'une carte par spectre. Les données doivent être exprimées en flottant avec la caractéristique à droite et une mantisse à 8 positions.

Deux types de cartes possibles. :

— 1 —	K	L	N			M
— 2 —	K	L		a	b	M

Les sorties se font à la machine à écrire. On obtient :

- 1) La valeur de chaque paramètre.
- 2) Sur deux colonnes, les fréquences et les intensités des raies prises dans l'ordre normal (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l).

Pour en simplifier la lecture, il a été utilisé un programme de transformation de flottant en fixe qui :

- a) conserve un maximum de deux chiffres avant la virgule ;
- b) conserve 4 chiffres après la virgule (sans faire d'arrondi en fonction du 5^e ;
- c) écrit la virgule sous forme de point ;
- d) place le signe moins devant le nombre, si nécessaire.

Les nombres inférieurs à 0,0001 sont considérés comme nuls.

TABLE DES MATIÈRES

	<i>Pages</i>
AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11

CHAPITRE PREMIER

Caractérisation des dérivés cyclopropaniques par R.M.N.

I. Données générales	13
II. Cas des dérivés tétrasubstitués-1,1-2,2	16
III. Cas des dérivés disubstitués-1,1	23

DEUXIÈME CHAPITRE

Influence des substituants sur les glissements chimiques des protons cyclopropaniques.

I. Etude du glissement chimique en fonction du pouvoir attracteur	27
II. Stéréochimie des composés cyclopropaniques	30
A) Données bibliographiques	30
B) Cas des dérivés disubstitués	32
C) Cas des dérivés tétrasubstitués	36
III. Interprétation des résultats. Etude de la conformation	37

TROISIÈME CHAPITRE

Etude structurale des composés cyclopropaniques.

Introduction	43
Analyse des spectres A B ₂	45
A) Expérimentation	45
B) Approche théorique	46
C) Analyse d'un spectre	48
Tableau récapitulatif des résultats	51
Discussion des résultats	53
Planches	60
CONCLUSION	67

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Composés tétrasubstitués-1,1-2,2	71
Composés disubstitués-1,1	78
BIBLIOGRAPHIE	85

APPENDICE : Programme

a) Calcul des fréquences	87
b) Calcul des intensités	91

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté :

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
DE QUELQUES HÉTÉROCYCLES AZOTÉS

VU et permis d'imprimer :
Montpellier, le 23 mai 1964.

Le Recteur
de l'Académie de Montpellier :
G. RICHARD.

VU et approuvé :
Montpellier, le 19 mai 1964.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences :
B. CHARLES.

